

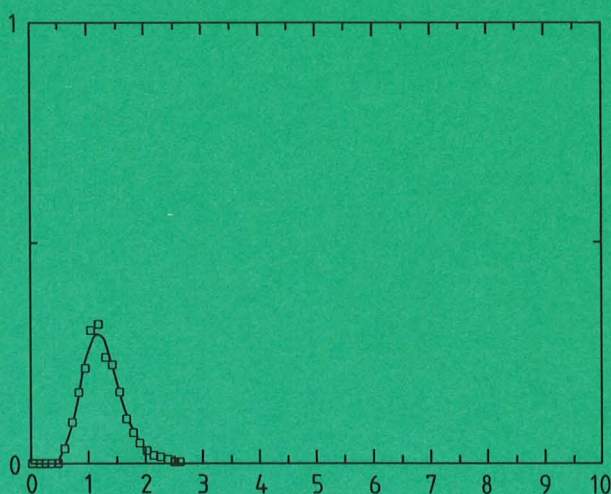


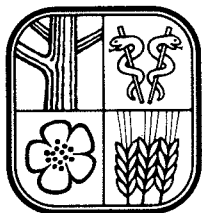
SVERIGES
LANTBRUKSUNIVERSITET

TRANSPORT AV BEKÄMPNINGSMEDEL EFTER MARKAPPLICERING

Litteraturstudie och experiment

Rikard Jernlås



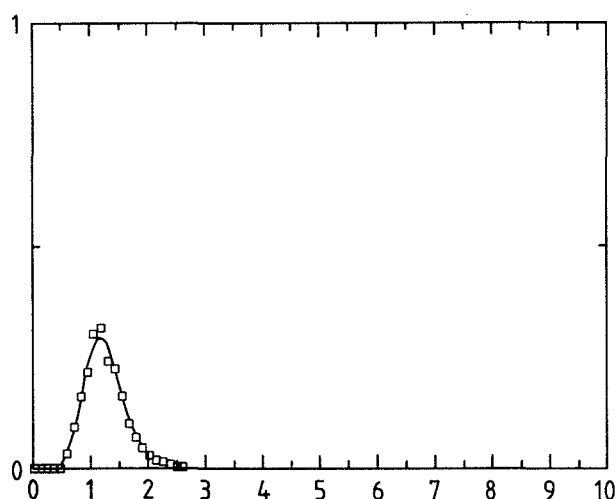


**SVERIGES
LANTBRUKSUNIVERSITET**

TRANSPORT AV BEKÄMPNINGSMEDEL EFTER MARKAPPLICERING

Litteraturstudie och experiment

Rikard Jernlås



FÖRORD

Målsättningen med detta arbete har varit att beskriva några viktiga transportvägar för bekämpningsmedel efter markapplicering. Adsorptionen har ägnats särskilt stort utrymme då denna indirekt, genom att påverka ett bekämpningsmedels fördelning mellan jord, markvätska och luft, styr vilken eller vilka transportvägar som kan bli betydelsefulla för en viss jord-bekämpningsmedelskombination.

Litteratursammanställningen gör inte anspråk på att vara fullständig och är det inte heller. Flera processer som vinderosion, bioturbation och jordbearbetning förbigås helt.

Det experimentella arbetet har delvis bekostats av SLU genom "Anslaget till naturvetenskapliga undersökningar, lanbrukvetenskapliga fakulteten, budgetåret 1980/81" och delvis genom forskningsbidrag från SJFR till projektet "Bekämpningsmedelsrörlighet i jord, budgetåret 1983/84".

Jag vill tacka prof. Waldemar Johanson, prof. Erik Lotze och dr. Lennart Torstensson, för de råd och synpunkter de givit under skrivningsarbetets gång.

Uppsala 85-04-22

Rikard Jernlås

A. LITTERATURSTUDIE

ADSORPTION

- Icke-joniska bekämpningsmedel
- Katjoniska bekämpningsmedel
- Anjoniska bekämpningsmedel
- Konsekvenser av adsorption

AVDUNSTNING TILL ATMOSFÄREN

- Volatilization från det rena ämnet
- Volatilization från lösningar och adsorptiva ytor

EROSIONSTRANSPORT

RÖRLIGHET I MARKEN

- FÄLTUNDERSÖKNINGAR
- LABORATIVA LÄKNINGSSTUDIER
- TRANSPORTMODELLER
 - Enkel modell
 - Avancerad modell
 - Hur finna konstanternas värden ?

B. EXPERIMENTELLT ARBETE

SAMMANFATTNING

BAKGRUND

MÅL

FÄLTFÖRSÖK

- UTFÖRANDE
 - Fält
 - Mätningar
 - Försöksplan
 - Preparat
 - Spridning
 - Provtagning
 - Analys
 - Transportberäkningar
- RESULTAT
 - Koncentrationer
 - Uttransporter

LABORATORIE-EXPERIMENT

- ADSORPTIONSISOTERMER
 - Material och utförande
 - Resultat
- GENOMBROTTSKURVOR
 - Material och utförande
 - Resultat

DISKUSSION

C. REFERENSER

A. LITTERATURSTUDIE

ADSORPTION

Adsorptionsfenomenet upptäcktes tidigt. Scheele noterade 1773 att träkol kan binda stora gasvolymmer (Mc Bain, 1932). År 1858 fann Henneberg & Stohman vid undersökningar av lersuspensioner, att kalcium kan förträngas från ler genom ammoniumtillsatser.

För bekämpningsmedel är den reduktion av markvätskans koncentration som adsorptionen medför intressant ur flera synpunkter. Dessa är;

- 1) Verkan (toxiciteten) - markvätskans koncentration av bekämpningsmedel bestämmer verkan på växter och markorganismer. Adsorption medför följaktligen reducerad effekt av jordverkande herbicider (Lambert, 1966).
- 2) Lakning - bara den andel av bekämpningsmedlet som befinner sig i markvätskan kan transporteras med det rörliga markvattnet. Adsorption medför således reducerad lakningshastighet (Rhodes et al., 1970).
- 3) Volatilization - de gasformiga förlusterna från en våt jord står i relation till markvätskans bekämpningsmedelskoncentration. Adsorption medför på grund därav reducerad volatilizationshastighet (Spencer, 1970)

Med tanke på adsorptionens inverkan på lakning, fytotoxicitet och avdunstning, är det av intresse att mäta adsorptionens omfattning och även att kunna förutsäga den. För bekämpningsmedel i jord är adsorptionen ett resultat av ett samspel mellan markens och bekämpningsmedlets egenskaper. Försök har visat att markbeståndsdelar med särskild betydelse för bekämpningsmedelsadsorption, är sådana med stor specifik yta (Calvet et al., 1980; Saltzman & Yaron, 1971). Utfällningar av Fe- och Al-hydroxider har stor specifik yta. Sådana hydroxider har även god anjonbyteskapacitet. Likaså har ler stor specifik yta och dessutom betydande katjonbyteskapacitet. Organiskt material uppvisar en mycket stor specifik yta, samt god katjon- och anjonbyteskapacitet. Dessa markbeståndsdelar förekommer inte åtskilda var för sig. Hydroxider och organiskt material blockerar ytor på lermineralen, så att den effektiva ytan i själva verket reduceras. Ett exempel härpå (Hance, 1968) är effekten av Ca-humattillsatser till en lersuspension med Atrazin eller Diuron. Adsorptionen av bägge bekämpningsmedlen reduceras vid humattillsats jämfört med (kalkylerat) om ler respektive Ca-humat hållits åtskilda. Efter att ha nått ett minimum leder ytterligare humattillsatser till att adsorptionen åter närmar sig den potentiella.

Praktiskt kan adsorptionsbestämningen gå så till att en viss mängd jordmaterial sätts till vattenlösningar med olika koncentration av det bekämpningsmedel som ska undersökas. Skillnaderna i koncentration före och efter jämvikt används för att beräkna den mängd bekämpningsmedel som adsorberats till jordmaterialet. Resultatet redovisas som adsorberad mängd bekämpningsmedel per viktsenhet jord (S), som funktion av jämviktslösningens koncentration (c). Sambandet är ofta linjärt vid låga koncentrationer. Vid höga bekämpningsmedelskoncentrationer ger ytterligare tillskott av bekämpningsmedel i många fall ingen eller ringa ökning av den adsorberade mängden. Om man inte särskilt önskar att redovisa adsorptionskinetiken är det av vikt att adsorptionsförsöken inte bryts innan jämviktssituationen hunnit inställa sig. I annat fall kan man få vilseledande resultat av sin adsorptionsmätning.

Studerar adsorptionens tidsförlopp, kan även värden på delreaktionernas hastighetskonstanter erhållas. Undersökningar av Hance (1967) visar att adsorptionsförloppen för bekämpningsmedel ofta nått ett jämviktstillstånd inom 24 h. Desorptionsförloppen är däremot ofta långsamma och kräver ibland 72 h eller mer för att ett nytt jämviktstillstånd skall nås.

De resultat som erhålls vid de experimentella adsorptionsbestämningarna kan passas till olika matematiska uttryck. Vanligast förekommande är

Freundlichs repektive Langmuirs adsorptionsisoterm. Dessa har följande matematiska form:

$$S = K_f c^{1/n}$$

$$S = K_1 b c / (1 + K_1 c)$$

S - adsorberad mängd bekämpningsmedel per viktsenhet jord

c - jämviktslösningens koncentration av bekämpningsmedel

K_f, K_1, n, b - konstanter vars värden bestäms ur experimentella data

Under vissa villkor kan båda dessa uttryck övergå till ett och samma nämligen:

$$S = K_d c$$

Villkoren för detta är att $1/n$ respektive $(1+K_1 c)$ är nära 1. Detta brukar uppfyllas vid låga värden på c . Ibland beräknas den linjära adsorptionskoefficienten K_d ej per massenhet jord, utan i stället per massenhet organiskt material eller per massenhet organiskt kol. Sambandet dem emellan blir

$$K_{om} = K_d / o.m.$$

$$K_{oc} = K_d / o.c.$$

Där o.m. och o.c. betecknar viktsandelen organisk substans respektive organiskt kol. Fördelen med de senare varianterna av adsorptionskonstanter är att deras variation mellan olika jordar är mindre än vad annars är fallet.

Det har ibland framförts åsikten att endast en viss del av den organiska substansen deltar i adsorptionen och att storleken av denna aktiva fraktion växlar från jord till jord. Med dessa tankar som grund har en metod utvecklats (Lambert, 1968) där man utnyttjar adsorptionen av en referenssubstans för att få ett mått på den aktiva fraktionens storlek. Denna "aktiva fraktion" betecknas λ (efter metodens förespråkare). Metoden synes inte ha manat andramarkforskare till efterföljd.

På grundval av adsorptionskonstantens värde tillskriver man ibland adsorptionen en "förändring i fri energi", G . (Osgerby, 1970). Detta enligt uttrycket:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

I det fall det anses accepterat att adsorptionen uteslutande sker till det organiska materialet ersätts K av K_{om} . Trots den yttre likheten med vanliga termodynamiska uttryck är dock giltigheten satt ifråga (Kipling, 1965).

Med ledning av förändringen i ytterlösningens koncentration tecknas ibland ett uttryck för förändringen i "partiell fri energi", F , (Bailey et al., 1968) enligt:

$$\Delta F = -RT \ln c_e / c_0$$

Där c_e står för jämviktskoncentrationen och c_0 betecknar begynnelsekoncentrationen.

Adsorptionsmekanismerna kan mer eller mindre fritt klassindelas (Osgerby, 1970). Ofta hänvisas till "fysikalisk adsorption" och "kemisorption". Den fysikaliska adsorptionen uppträder som verkan av elektrostatiska krafter mellan fasta materialets yta och den adsorberade molekylen. I fall dessa krafter inte är riktade och inte är specifika, samt har kort räckvidd (liknar van der Waals krafter mellan molekyler) talar man om "ospecifik adsorption". Adsorptionsenergin uppgår till 0.3-3 kJ/mol. I fall då anjoner ersätter OH^- eller H_2O på ytan och delvis bildar kovalenta bindningar talar man om "specifik adsorption" eller ligandutbyte med strukturella katjoner. Den fysikaliska adsorptionen är i praktiken reversibel.

Kemisorption benämns den bindning mellan fast material och bekämpningsmedel som orsakas av mycket starka bindningskrafter jämförbara med de som leder till bildningen av kemiska föreningar. Bindningsenergin varierar från 40-400 kJ/mol. Bindningen anses ofta som "irreversibel". Detta beror på att desorptionen är långsam. Ofta kvardröjer en mindre del av bekämpningsmedlet under mycket lång tid som "irreversibelt fastlagt". I vissa situationer kan den kvardröjande delen utgöra huvudparten. Bekämpningsmedlen delas ofta in efter deras förmåga att övergå i jonform i tre huvudgrupper, 1) icke-joniska, 2) kat-joniska, 3) an-joniska.

Icke-joniska bekämpningsmedel

Dessa bekämpningsmedel har oladdade molekyler, som dock inom molekylen kan ha en ojämn laddningsfördelning. Många av de ämnen som återfinns i gruppen är polära. De binds huvudsakligen till organisk substans. Adsorptionen är vanligen av fysikalisk natur och reversibel.

Tidigt upptäcktes samband mellan uppmätta adsorptionskonstanter på en viss jord och olika bekämpningsmedels hydrofila-hydrofoba egenskaper. Hance (1967) rapporterade att det fanns samband mellan adsorptionskonstanterna (uppmätta för 29 bekämpningsmedel och på två jordar) och pesticidernas relativa hydrofila-hydrofoba egenskaper uttryckta som R_f -värden från ett TLC-system (Thin-layer Liquid Chromatography) vilket nyttjades som referens. Briggs (1973) påvisade att adsorptionen av icke-joniska bekämpningsmedel till organiskt material kunde förutsägas med förvånansvärd säkerhet med kännedom om respektive pesticides fördelningskoefficient i ett oktanol/vattensystem (P). Det empiriskt funna sambandet kunde uttryckas som:

$$\lg K_{om} = a \lg P + b$$

Den teoretiska bakgrunden hade anvisats av Lambert (1968) och Collander (1950). Chiou et al. (1979) hävdade att icke-joniska bekämpningsmedels adsorption till organiskt material hellre borde ses som en fördelningsjämvikt mellan hydrofilfas (vatten) och hydrofobfas (humus). Härav följer synsättet att en icke-jonisk pesticid inte adsorberas till utan löses i det organiska materialet. Som mått på respektive bekämpningsmedels hydrofila-hydrofoba egenskaper föreslog Chiou et al. (1979) att pesticidernas vattenlöslighetsdata skulle användas. För att kontrollera hållbarheten av detta jämfördes vattenlöslighet med uppmätta K_{om} -värden för 15 bekämpningsmedel. Sambandet (enligt publicerade tabellvärden) kan tecknas som:

$$\lg K_{om} = -0.557 \lg s + 4.040$$

$$r^2 = 0.988$$

$$n = 15$$

Där s står för substansens vattenlöslighet (i ppm).

Adsorptionen av olika kolväten till torra jordar har uppmätts av Bohn et

al. (1980). De använde sig av en gaskromatografisk teknik med jord som fast fas i kolonnen. Graden av adsorption angavs med retentionsvolymen. De fann att adsorptionen ökade med antalet kolatomer i molekylen. För molekyler med samma antal kolatomer i molekylen befanns adsorptionen minska med ökad förgrening av molekylen, medan adsorptionen ökade med antalet dubbelbindningar i molekylen. Karaktäristiskt var att föreningar innehållande syre såsom etyleter, metanol och aceton alla uppvisade mycket stark adsorption. Adsorptionen för vatten undersöktes aldrig.

Kat-joniska bekämpningsmedel

Då markmaterialet normalt har övervägande negativ laddning erbjuder detta möjlighet för kat-joniska bekämpningsmedel att med elektrostatiske bindningar adsorberas. För starka baser av typ Diquat och Paraquat, vilka ständigt uppträder som katjoner, har påvisats stark adsorption till montmorillonit, kaolinit och träkol (Weber et al., 1965). Den maximalt adsorberade mängden motsvaras ungefär av katjonbyteskapaciteten för respektive material (CEC). Katjonbyteskapaciteten utgör dock ingen absolut övre gräns. Detta har visats för katjonen av metylenblått (Bergmann & Okonski, 1963) vid adsorption till Na-montmorillonit, som kan beskrivas med uttrycket:

$$S = \text{CEC} + K_c^{1/n}$$

Adsorptionen utöver CEC kan här alltså beskrivas med en isoterm av Freundlichs typ.

För svaga baser gäller att, om de ska kunna adsorberas som katjoner de först måste protoneras. Denna protonering kan endera ske i marklösningen vid lämpligt pH eller invid partikelytan. McLaren & Esterman (1957) påvisade att kolloidytorna och deras närmaste omgivning är betydligt surare än vad suspensionens pH kan tyda på. De använde sig av denaturerat lysosym som fick hydrolyseras av enzymet chymotrypsin. I lösning låg optimum för hydrolyseringshastigheten vid pH 7, medan optimum i en kaolinituspension låg vid pH 9. Fenomenet förklaras av att partikelytornas pH ligger en eller flera pH-enheter under ytterlösningen. Urea kan således bli protonerat av såväl H^+ som Al^{3+} -mättad montmorillonit. Det metallkatjonassocierade vattnets protongivande förmåga ökar i ordningen $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$. Man har också funnit att en adsorberad organisk ka-

tion som NH_4^+ kan utgöra protonkälla för t.ex. Amitrol. Vid protoneringen av Amitrol övergår ammoniumjonen till ammoniak (Russel et al., 1968; Brown & White, 1969). S-triazinerna har möjlighet till samma inledande protoneringsreaktion som beskrivits för Amitrol. Sedan följer dock en hydrolys varvid den protonerade hydroxytriazinen bildas, vilket också innebär en detoxifiering av bekämpningsmedlet. (Fowler et al., 1960; Rosenfield & Valkenburg, 1965).

Denna beskrivna ytsurhet har emellertid två aspekter. Den ena är vilken mängd vätejoner som finns vid eller bundna på partikelytan. Den andra är de bundna vätejonernas benägenhet att lämna sin plats, (syrastyrka).

Andra typer av adsorption än rent katjonbyte kan bidra till bindningen. En sådan är vätebindningen. Den kan ses som ett mellanting mellan elektronparbindning och jonbindning. Vätebindningen har postulerats som viktig för svaga basers adsorption till lermineral (Cowan & White, 1958).

Simazin ($\text{pK}_1 = 1.4$, $\text{pK}_2 = 1.6$) har vid adsorptionsstudier (Nearpass, 1965) omfattande 18 olika jordar visat låg och negativ korrelation till pH men hög grad av korrelation till titrerbar aciditet. Dessutom kunde påvisas att kalkylerade adsorptionskonstanter endast hade en ringa variation under antagandet att vätebindning till jordmaterialet var dominerande bindningsmekanism, enligt följande; $1/2 \text{ Simazin} + \text{H-jord} \leftrightarrow 1/2 \text{ Simazin-H-jord}$.

Undersökningar av bekämpningsmedels adsorption (Frissel, 1961; Weber, 1970) till lermineral, visar att adsorptionen av svaga baser tilltar när suspensionens pH (uppifrån) närmar sig basens pK_a -värde. Till skillnad från Frissel (1961) redovisar Weber (1970) en minskad adsorption vid ytterligare pH-sänkning.

Vid undersökningar av s-triaziners adsorption till organiskt material (Weber et al., 1969) framkom att maximal adsorption inträffade i närheten av respektive bekämpningsmedels pK_a -värde. Den avtagande adsorptionen vid $pH < pK_a$ tillskrivs vätejoners förträngning av bekämpningsmedel i katjonform samtidigt som katjonbyteskapaciteten minskar genom pH-inverkan. Undersökningar (Helling et al., 1964) visar att organiskt material vid pH 1 saknar katjonbyteskapacitet av betydelse.

An-joniska bekämpningsmedel

Bekämpningsmedel som till sin natur är organiska syror kan vid lämpliga pH-förhållanden uppträda som anjoner. Adsorptionen av sådana bekämpningsmedel till ler har visat sig vara av liten omfattning eller rent av negativ (repulsion). Tanken har framförts att iakttagen negativ adsorption (Weber et al., 1965) av 2.4-D till ler är av sådan storleksordning att lakningshastigheten i lerjordar märkbart skulle ökas.

När pH-värdet i en lersuspension (uppifrån) närmar sig syrans pK_a -värde förmärks en tilltagande adsorption (Frissel, 1961), redan en eller flera pH-enheter över syrans pK_a -värde. Denna adsorption är inte att se som en anjonadsorption utan som en adsorption av den odissocierade molekylen. För material med anjonbyteskapacitet som t.ex. träkol har dock adsorption uppmätts för 2.4-D i anjonform (pH 6) (Weber et al., 1965). Likartade förhållanden är att vänta vid adsorption till humus, Fe- och Al-hydroxider. I analogi med att pH för maximal adsorption uppmätts för svaga basiska bekämpningsmedels adsorption till jordmaterial med katjonbyteskapacitet, kan man förvänta likartade förhållanden för svaga syror. Sådana maxima finns också redovisade i litteraturen. Adsorptionen av kiseltsyra till goethite har ett maximum vid pH 9.2 vilket är att jämföra med pK_a för kiseltsyra om ca 9.6. Motsvarande förhållanden återfinns vid adsorption av fosforsyra, H_3AsO_4 , H_2MoO_4 och H_2SO_3 . (Hingston et al., 1968).

Konsekvenser av adsorption

Mycket arbete har lagts ner på studier av adsorptionen som isolerat fenomen medan betydligt mindre arbete utförts för att knyta samman adsorptionsdata med företeelser som nedbrytning, volatilization, fytotoxicitet eller lakning. Inträffande är resultaten från undersökningar om samspelet mellan adsorption och fytotoxicitet. Fytotoxiciteten kan ses som avhängig av att bekämpningsmedelskoncentrationen i markvätskan hålls vid eller över verksamma koncentrationer. Den mängd bekämpningsmedel som per volymenhet jord måste föras till en jord för att få god verkan skulle då följa det generella uttrycket:

$$Q = c (p_s K + \theta) = \theta c$$

(Beteckningar se s. 15-16)

Växthusförsök av Upchurch (1957) avseende fytotoxiciteten av Diuron på bomullsplanter har senare (Lambert, 1966) visats stå i god överensstämmelse med denna modell, genom att verkan stått i relation till c , markvätskans koncentration av bekämpningsmedlet. Utomhus kompliceras det hela ytterligare av frågor som till vilket djup nederbörd fördelar och späder

ut bekämpningsmedlet. Dessa frågor kan inte besvaras med bestämdhet. Att adsorptionen påverkar fytotoxiciteten starkt även i fält framgår av flera fältförsök avseende s-triazinens verkan, där jordarnas humus-innehåll och pH-värde befanns vara huvudorsakerna till varierande verkan (Adams & Pritchard, 1977, Hartwig, 1976).

AVDUNSTNING TILL ATMOSFÄREN (VOLATILIZATION)

Att bekämpningsmedel kan vara flyktiga har länge varit känt för så kallade "fumiganter", vars verkningsätt varit att i gasform nå sitt mål. Ett exempel utgör metyl-bromid som vid användning för jordsterilisering snabbt avgår till atmosfären om marken inte täcks. Emellertid har även bekämpningsmedel som befinner sig långt från kokpunkten förmåga att i viss utsträckning övergå i gasform. Detta uppmärksammades tidigt för t.ex. Lindan som vid undersökningar (Svivistava och Wilson, 1947) påvisades ha insekticid verkan även utan direktkontakt mellan insekt och bekämpningsmedel. Samma förhållande påvisades senare (Hoffman & Lindquist, 1949) även för ämnen som Paration, Clordan och TDE.

Att de gasformiga förlusterna vid bekämpningsmedels användning kan bli mycket stora har länge stått klart, dock har direkta mätningar i fält varit svåra att utföra. Indirekta uppskattningar har tytt på att 50% av DDT-förlusterna kan tillskrivas volatilization (Lloyd-Jones, 1971), medan ca 75% av spridd Aldrin (Klein et al., 1973) kan uppskattas avgå till atmosfären. Vid laboratorieförsök med fungiciden PCNB (Caseley, 1968) uppmättes under en 10-månaders period gasformiga förluster från jordprov om hela 62% av ursprungligen tillförd mängd, medan 18% kunde hänföras till nedbrytning.

Volatilization från det rena ämnet

Den benägenhet ett bekämpningsmedel har att övergå i gasform speglas av den koncentration i luften som kan uppmätas då jämvikt inställt sig mot det rena ämnet. Denna "(mättnads)ångdensitet" eller SVC (saturation vapor concentration) är vid given temperatur karaktäristisk för vart ämne. Mot ångdensiteten svarar naturligtvis också ett ångtryck på grund av gasmolekylernas rörelser. Sambandet mellan "ångdensitet" och "ångtryck" kan tecknas:

$$p = dRT/M$$

Där beteckningarna har följande betydelse:

- p - ångtryck (Pa)
- d - ångdensitet (kg/m^3)
- R - allmänna gaskonstanten ($\text{Pa m}^3/\text{mol K}$)
- T - absoluta temperaturen (K)
- M - molekylvikten (kg/mol)

För att beteckna förhållandet mellan den förhandenvarande ångdensiteten (d) och den största möjliga ångdensiteten (d_0), används ibland uttrycket "relativ ångdensitet" (d/d_0). Detta i analogi med uttrycket relativ luftfuktighet. Att d_0 motsvaras av "mättnadsångdensiteten" faller sig naturligt, eftersom högre ångdensiteter skulle resultera i att det rena ämnet fälls ut någonstans i systemet.

Mättnadsångtryckets temperaturberoende kan beskrivas med en förenklad version av Clausius-Clapeyron's ekvation,

$$\lg p = C - L/2.303 RT$$

där beteckningarna har följande betydelse:

- p - ångtryck (Pa)
- T - absolut temperatur (K)
- L - molara förångningsvärmes (Pa m³/mol)
- R - allmänna gaskonstanten (Pa m³/mol K)
- C - en konstant

Som framgår av uttrycket ökar mättnadsångtrycket med temperaturen.

Volatilization från lösningar och adsorptiva ytor

Av stor betydelse för volatilizationens storlek är frågan i vilken utsträckning ångdensiteten av ett bekämpningsmedel reduceras, då det istället för att ligga på t.ex. en bladyta, löses upp och spädes ut i bladets vax- och oljerika ytskikt, eller i stället för att ligga på en inert yta adsorberas starkt till ytan. (Allt detta givetvis under förutsättning att bekämpningsmedlet från början inte är tillsatt i så stort överskott att det även efter "utspädning" respektive "adsorption" kan återfinnas i ren form.)

Flera laborativa studier visar att denna typ av ångdensitetssänkningar förekommer och dessutom är av betydande storlek. I en undersökning (Spencer, 1970) visades att ångdensiteten efter tillsatts av 10 ppm Dieltrin till olika jordar, stod i omvänd proportion till respektive jords innehåll av organiskt material, liksom att ångdensiteten reducerades flera tiopotenser mer av torra jordar (50% rel. luftfuktighet) än av fuktiga jordar (avsugning 20 m v.p.).

Liknande undersökningar av Kilzer et al. (1979) visar att bekämpningsmedelsevaporationen är större från en vattenlösning än från en jordsuspension med samma pesticidinnehåll samt att evaporationen är omvänt proportionellt mot jordsuspensionens humusinhåll.

Spencer et al. (1969) visade att om en jord tillsätts ökande mängder Dieltrin ökar också ångdensiteten tills ett maximalt värde nås som motsvaras av "mättnadsångdensiteten" för det rena ämnet vid samma temperatur.

Förändringar i jordens vattenhalt visade sig i samma undersökning inte påverka ångdensiteten alls såvida inte vattenhalten blev mycket låg. Då vattenhalten understeg ett kritiskt värde som motsvarades av ett enkelt skikt vattenmolekyler över partikelytorna, sjönk ångdensiteten drastiskt. Den troliga förklaringen till den drastiska förändringen i ångdensitet är troligen att söka i den starka förträngande förmåga som vattenmolekyler besitter gentemot Dieltrin vid adsorption mot partikelytorna. I frånvaro av nämnvärda mängder vatten tillåts dock en mycket stark adsorption att utvecklas mellan Dieltrin och jordmaterialet, med åtföljande sänkning av ångdensiteten.

Försök att kvalitativt förutsäga de relativa förlusterna av olika bekämpningsmedel från jordar av varierande sammansättning har rönt framgång. Burkhard & Guth (1981) nyttjade enkla teoretiska samband för att förutsäga volatilizationen av 5 olika bekämpningsmedel från två olika jordar. De gjorde sina försök i laboratorium och mätte endast volatilizationsförloppets första 1-2 dygn. Korrelationen mellan beräknad och uppmätt volatilization var 0.995 och 0.994 för respektive jord. Tvivelsutan skulle inte en sådan god korrelation nåtts om inte beräkningsmodellen knutit samman flera för volatilizationen viktiga faktorer.

Vid beräkningarna utgick man från fördelningsjämvikterna mellan luft och vatten för de olika pesticiderna, liksom adsorptionskonstanten för fördelningsjämvikten mellan vätska och jordmaterial. Att någon jämvikt knappast skulle hinna ställa in sig med den luft som strömmade över jordproven tog man ingen hänsyn till. Den beräknade volatilizationen överstiger därför också konsekvent den uppmätta.

Studeras volatilizationen från en jord under en längre tid finner man att volatilizationshastigheten sjunker allt eftersom jordens ytskikt töms på bekämpningsmedel. Finns bekämpningsmedel även under det översta jordskiktet kan volatilizationen i ett senare skede upprätthållas med den hastighet som motsvaras av upptransporten från de djupare skikten. Denna transport kan ske genom diffusion i gasfas eller som masstransport i markvätskan (konvektiv transport). Den sistnämnda transportvägen omtalas också som "vekeseffekt". Den uppträder när vattnet i markens ytskikt dunstar och ersätts av vatten underifrån.

Jury et al. (1980) undersökte volatilizationen av Triallat som inblandats jämt i jordpelare. Genom att hålla luften ovan jorden vattenmättad respektive omättad var det möjligt att styra om vatten skulle avdunsta och den omtalade vekeseffekten uppkomma eller ej. Resultatet för två jordar under en 30 dagars period jämfördes med de teoretiskt beräknade förlusterna. Överensstämmelsen blev god.

Fältförsök finns redovisade i litteraturen, vars resultat ej principiellt avviker från vad man erfarit vid laboratorieundersökningar. Ett tekniskt avancerat fältförsök utfördes av Harper et al. (1976) för att bestämma de volatila förlusterna av Trifluralin. Jorden var en sandjord med 0.55% organiskt kol. För bestämning av pesticidkoncentrationen i luft togs prov på 3 höjder med etylenglykolfällor. Vindhastighet mättes på 6 höjder. Insamlade data användes för att beräkna trifluralinvolatilisationen under dygnet. De fann att förlusterna var små så länge marken var uttorkad till en vattenhalt < 3 skikt vattenmolekyler på det fasta materialets yta. Så var ofta fallet på dagen medan uppfuktning och ökad volatilization inträffade på natten. Efter nederbörd om 9.3 mm svarade Trifluralinavdunstningen även på andra faktorer, i första hand turbulens men i viss utsträckning även marktemperatur. Den högsta Trifluralinkoncentration som uppmättes i luft var 2% av den som svarade mot jämvikt med markytans pesticidinnehåll. En undersökning med liknande uppläggning för bestämning av de volatila förlusterna av EPTC från en luzern-odling, redovisas av Cliath et al. (1980). EPTC tillfördes fältet via bevattningsvatten (flooding) och de följande 52 timmarnas volatilization av EPTC följdes noggrant. Jordarten beskrivs endast flyktigt som en "clay loam". Hela 73.6% av tillförd mängd EPTC förlorades till atmosfären under dessa 52 h. Författarna drar den näraliggande slutsatsen att det är olämpligt att tillföra lättflyktiga herbicider med bevattningsvatten.

EROSIONSTRANSPORT

En möjlig transportväg för bekämpningsmedel är via avrinnande ytvatten och därigenom suspenderat material. För bekämpningsmedel som adsorberas starkt till jordmaterialet blir transporten i stort beroende av mängden jord som medföljer det ytavrinnande vattnet och denna jords innehåll av bekämpningsmedel.

Gott belägg för detta gav Leonard et al. (1979) i en undersökning avseende 4 platser och fyra år. De kunde för herbiciden Paraquat visa att ett gott samband rådde mellan dess koncentration i avrinnande jord-vatten suspension och dess koncentration i ytjorden korrigerad för de faktiska sedimentmängderna per avrunnen volym ytvatten. Dvs att Paraquat-transporten är beroende av transporterad jordmängd och ej av avrunnen vattenmängd. Något som är rimligt med tanke på Paraquats ytterst starka adsorption. Med avtagande adsorption är det att vänta att transporten i löst form i avrinnande vatten ska öka i betydelse. Caro et al. (1974) visade i en undersökning att Carbaryl som tillförts ett fält i en dos av 11 kg/ha förlorade 6 g genom erosionsförluster. Härav var 75% löst i avrinnande vatten medan 25% följde det fasta materialet.

I en mycket omfattande sammanställning av genomförda erosionsstudier

(Wauchope, 1978) redovisas de totala erosionsförlusterna som andel av applicerad mängd pesticid. För de flesta preparat är erosionsförlusterna av storleksordningen 0.5%, så länge kraftiga regn inte faller 1-2 veckor efter spridning. Undantag utgörs av klorerade kolväten och herbicider som formulerats som vätbara pulver. Dessa grupper uppvisar normalt högre erosionsförluster, ofta upp mot 1% respektive 5% av tillförd mängd. Att avrinningstidpunkten i förhållande till spridningstillfället är viktig framgår av flera undersökningar. Sålunda redovisar Edwards et al. (1980) i studier av glyfosatförluster i erosionsförsök, hur första avrinningen efter spridning de 3 år försöken genomfördes svarade för ca 99% av transportförlusterna. De fann att ett empiriskt samband kunde tecknas för glyfosatkoncentrationen i avrinningen som funktion av tiden från spridning, enligt formeln:

$$\lg c = a + b \lg t$$

c - konc. i avrinning
t - tid efter spridning
a, b - konstanter

Denna form av tidsamband hade redan av Triplett et al. (1978), påvisats kunna passas till resultatet från många tidigare publicerade undersökningar. Detta samband återspeglar säkerligen nedbrytningsförloppets tidsberoende, men därtill adderas effekter av volatilization och nedlakning från markens översta skikt.

Olika försök har gjorts att kvalitativt förutsäga erosionstransporten av bekämpningsmedel. Wauchope & Leonard (1980) presenterar en empirisk modell för att förutsäga bekämpningsmedelskoncentrationen "vid fältkanten". Denna kan skrivas som:

$$c = A R (1 + 0.44t)^{-1.6}$$

c - konc. vid fältkanten
A - empirisk tillgänglighetskoefficient
R - tillförd mängd bekämpningsmedel
t - tid efter spridning

De värden som på detta sätt kan skattas utgör "i värsta fall värden". Steenhuis & Walter (1980) redovisar den teoretiska bakgrunden till en av dem föreslagna modell att beräkna erosionsförluster av bekämpningsmedel med intermediär adsorption. Alla använda parametrar är fysikaliska och kan mätas med undantag av "blandningsdjup". Genom regressionsanalys av försöksdata kunde dock detta djup bestämmas till ca 0.84-0.90 cm. Någon hänsyn till nedbrytning tar inte modellen. Därför är användningen begränsad till första tiden efter spridning.

Även Haith (1980) redovisar beräkningsgrunder för pesticidtransport vid ytavrinning. Hans modell tar hänsyn till förhållandena i markens översta cm-skikt och förutsätter att jordens bekämpningsmedelskoncentration avtar exponentiellt med tiden. Avrunnen vattenmängd och eroderad jordmängd beräknas med samband framtagna av andra författare. Test mot gamla försöksdata utan föregående kalibrering visar en någorlunda överensstämmelse, för periodens helhet, mellan beräknade och funna transportvärden.

RÖRLIGHET I MARKEN

FÄLTUNDERSÖKNINGAR

Att bekämpningsmedel kan föras till djupare markskikt med markvattnet är en känd företeelse. Lättrörliga herbicider har därför använts med syfte att nå djupt rotade ogräs. Samtidigt har "persistensen" i matjorden kunnat hållas kort (Anonymus, 1966). Exempel på denna typ av bekämpningsmedel utgör TCA, TBA och NaClO_3 . Antalet rörlighetsstudier utanför laboratoriernas väggar är förvånansvärt få. Måhända har bristande analysteknik bidragit härtill.

Den lättrörliga herbiciden TBA uppges (Philips, 1968) ca sju år efter spridning nått stora djup med ett maximum kring 1.5 m. Nederbördsdata saknas till större delen och avrinningsdata saknas helt varför resultatet undandrar sig en närmare bedömning.

Rörligheten och fördelningen av kloridazon (Pyrazon) i 6 olika jordar undersöktes av Smith & Megitt (1970). Jordarnas innehåll av organiskt kol var 3.8-13.7 %, medan nederbörden från spridningstillfället till provtagningen varierade från 85 till 160 mm. Under dessa förhållande iakttogs aldrig över 10% av kvarvarande restmängd nedanför 10 cm djup. Kompletterande adsorptionsundersökningar visade att adsorptionen var starkt knuten till jordarnas innehåll av organiskt material samt att den adsorptiva kapaciteten var begränsad. Med detta som bakgrund formulerade författarna ett samband mellan spridd mängd, penetrationsdjup och maximal adsorption, under antagande att jordmaterialet mättades upp till den maximala adsorptiva kapaciteten innan vidare nertransport skedde. Modellen är föredömligt enkel, men tyvärr har författarna i beräkningar förväxlat jordens volymvikt (p_p) med det fasta materialets densitet (p_s), varför den uppgivna överensstämmelsen mellan beräknade och funna transportdjup är mera svår-förklarlig.

Edwards & Glass (1971) beskrev hur de återfunnit 2.4.5-T i perkolatet från en fältlysimeter på 2.44 m djup. Nio månader tidigare hade 2.4.5-T spridits på markytan (11.4 kg/ha). Den avrunna vattenmängden var < 265 mm. Då den funna koncentrationen var så låg som 0.1 ppb drog författarna slutsatsen att nedbrytningen varit så omfattande att någon egentlig risk för grundvattenförorening med 2.4.5-T inte kunde urskiljas.

La Fleur et al., (1973) beskrev grundvattenförorening efter spridning av Toxafen och Fluometuron på en sandjord. De använda doserna var stora, 100 respektive 40 kg/ha. Nederbörden under det år undersökningen varade var 1283 mm. Bekämpningsmedelshalterna som återfanns i grundvattnet avtog med tiden. De mängder som transporterades till grundvattnet på 0.5-2.0 m djup uppskattade författarna grovt till < 40% för Toxafen och < 44% för Fluometuron, av spridd mängd.

Liu (1974) undersökte lakningen av Diuron och Fluometuron på en lerjord (2.0% organiskt material). Bägge applicerades i en dos av 4 kg/ha. Högst koncentrationer i markvätskan återfanns första veckan efter spridning på alla de 6 undersökta markdjupen, mellan 0.15 och 0.75 m. Därefter avtog halterna för att efter ett halvår ligga på en låg nivå. Liu anger lakningsförlusterna som del av applicerad mängd till 3.6% för Diuron och 5.5% för Fluometuron. Dessa uppgivna lakningsförluster är troligen en underskattning av verkligheten, då undersökningen byggde på användning av uppsamlingslysimetrar av Ebermayer-typ.

En säkrare metod för transportberäkningar beskriver von Stryk & Bolton (1977). De undersökte uttransporten av Atrazin från dräneringssystem på 0.7 m djup under en fyraårs period. Jorden var en lerjord med 5.0% organiskt material. Från ett led med ständig majsgröda och årlig atrazinspridning om 1.2 kg/ha, utlakades 8.69 g/ha eller 0.8 % av spridd mängd. Avrinningen var stor och varierade mellan 200 och 600 mm beroende på försöksruta.

Hebb & Wheeler (1978) beskrev hur Bromacil spritts med en dos om 22 kg/ha på en sandjord med lågt humusinhåll. Prov på grundvattnet togs varje vecka i två år. Grundvattnet låg på mellan 4.5 och 6.0 m djup under markytan. Bromacil återfanns i grundvattnet första gången ca 3 månader efter spridning. Halten av Bromacil i grundvattnet minskade under försökstiden och var efter två år < 1 ppb, från att initialt varit 1250 ppb. Någon uppskattning av utlakad mängd med ledning av försöksdata kunde författarna inte göra.

Duble et al. (1978) undersökte läckaget av arsenik från golfbanor. $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ spreds för att bekämpa *Poa annua* i doser om 2.88 kg/ha. De använde sig av fältlysimetrar av olika typ och fann halter i "dräneringsvattnet" på 0-1.0 ppm. Halterna tilltog med tiden. När försöket avbröts efter 120 dygn kunde en lakningsförlust på 0.21% av applicerad mängd summeras. Det var uppenbart att en förlängd mätperiod givit kraftigt ökade As-förluster.

Mansell et al. (1980) visade på utlakning av herbiciden Terbacil från sandjord. Herbiciden spreds i dos av 4.5 kg/ha, varefter fältet bevattnades med 76 mm vatten. Avrinningen från dräneringssystemet uppmättes och analyserades på sitt terbacilinhåll under följande två veckors period. Avrinningen uppmättes till ca 14 mm och utlakningen av Terbacil till 36 g/ha. Detta motsvarar ca 1% av applicerad dos.

LABORATIVA LAKNINGSSSTUDIER

Beskrivna fältundersökningar utgör goda exempel på hur svåra lakningsstudier är att utföra i fält. För det första är försöken långvariga så att nedbrytningen ofta hinner att bli betydande. Detta gör att undersökningarna ger den summerade effekten av lakning och nedbrytning. Dessa deleffekter kan senare inte separeras. En andra kritisk punkt är svårigheter att göra avrinningsmätningar (direkt eller indirekt). Detta ger till slutresultat att många undersökningar bara kan ges en kvalitativ utvärdering. I andra fall används okritiskt metoder för avrinningsstudier, vilka ur markfysikalisk synpunkt är dubiösa och därtill ger felaktiga resultat. Sett mot denna bakgrund erbjuder rörlighetsstudier i laboratorie-skala onekligen fördelar. Det har genom åren presenterats ett otal varianter av sådana studier men huvudtyperna är få.

Jordtunnskiktskromatografi beskrevs av Helling & Turner (1968). Denna tillgång så att glasplattor bstryks med vattenmättad jord i ett tunnt och jämnt skikt som sedan får torka. Därefter placeras de substanser som ska studeras längs en startlinje nära skivans kant. Glasskivan ställs därefter med startkanten i kontakt med vatten, varvid en vattenfront kapillärt stiger genom det torra jordmaterialet. Beroende på rörlighet följer de olika substanserna vattenfronten olika väl. De rörligaste följer vattenfronten precis medan de orörligaste synbarligen ej förflyttar sig från startlinjen. Efter lämplig tid avbryts försöket och resultatet presenteras som pesticidens vandringssträcka/vattenfrontens vandringssträcka (R_f -värde). Härigenom får de rörligaste bekämpningsmedlen R_f -värdet 1.0 medan de orörligaste får värdet 0.0.

En annan teknik är att utnyttja jordkolonner. Jorden kan vara i störd eller ostörd lagring. Lakningen kan utföras under mättade eller omättade förhållanden. Kolonnen kan vara skiktbar eller hel. Bekämpningsmedlet tillförs kolonnen och lakas sedan ner av vatten som lämpligen tillförs med jämn hastighet. Under försökets gång samlas eluatet upp och analyseras på sitt innehåll. Efter försökets avslutande kan jorden i kolonnen analyseras på kvarvarande rester. Då metoden erbjuder stora variationsmöjligheter är det av vikt att kolonnförsöken utformas på ett för det aktuella försökets syften lämpligt sätt. En tänkvärd genomgång härvidlag har publicerats av EPA (1975).

Poelstra et al. (1973) visar hur man experimentellt kan följa nedtrans-

porten av gamma-strålade ämnen, med hjälp av scanner.

I de studier som har gjorts med dessa laborativa metoder har man försökt att finna samband mellan rörlighet och olika markkaraktäristika. Det man i första hand skulle kunna vänta sig är samband mellan adsorption och rörlighet i överensstämmelse med utvecklad kromatografisk teori. Denna förväntning infriades i en undersökning av Rhodes *et al.* (1970). Det är möjligt att resultaten från deras jordtunnskikt-kromatografiska experiment blivit mer ensartat om retentionsfaktorn kunnat beräknas med vandringssträckan till pesticidens max. koncentration i stället för till dess framkant. I vart fall skulle sådana värden vara direkt jämförbara med varandra i enkla kromatografiska ekvationer. Sådana är givna av Martin & Synge (1941), Stahl (1965) och Bolt (1978).

Helling (1971) undersökte 12 pesticider och 14 jordar med jordtunnskikt-kromatografi. Genom regressionsanalys utvärderades vilka jordegenskaper som var av stor betydelse för bekämpningsmedels rörlighet. Korrelationen mellan rörlighet och jordarnas fältkapacitet var starkt negativ. Fältkapaciteten var i sin tur korrelerad till humusinhåll och lerinhåll. Jordarnas pH-värde hade stark inverkan bara på de organiska syrornas rörlighet.

I en undersökning av Moreale & Bladel (1980) befanns att rörligheten hos 2,4-D i jordkolonner, var omvänt proportionell mot adsorptionen. Adsorptionen var i sin tur korrelerad till humusinhåll, utbytbar aluminium samt lågt pH.

Rörligheten hos Atrazin i jordkolonner undersöktes av Snelling *et al.* (1969). De fann att retentionen ökade med jordarnas specifika yta, utbytbar kapacitet och humusinhåll.

Det kan noteras att bekämpningsmedel sällan sprids i ren form utan i kombination med t.ex. ytspänningsnedsättande medel. Dessa tillsatser kan förändra ett bekämpningsmedels rörlighet. Bayer (1966) visade med kolonn-försök, att Diurons rörlighet kan förändras med en faktor två uppåt eller nedåt, beroende på vätmedel.

TRANSPORTMODELLER

Användningen av transportmodeller kan fylla flera syften. Ett kan vara att beskriva förväntade transportförlopp exempelvis vid försaltning och återsättning av arida jordar, utlakning av näringsämnen och användning av bekämpningsmedel. Likaså då föroreningar deponerats i upplag på markytan med åtföljande utlakning av tungmetaller, bakterier, virus etc kan det vara av intresse att kunna uppskatta tidpunkt och koncentrationer när dessa ämnen når grundvatten och möjliga dricksvattentäkter.

Ett annat syfte kan vara att utvärdera iakttagna transportförlopp i fysikalisk/kemiska termer.

För dessa syften krävs tillgång till modeller. Dessa bör vara anpassningsbara till att kunna beskriva transportförlopp under skiftande förhållanden.

I den följande texten har gjorts en mer eller mindre godtycklig indelning i "enkel modell" respektive "avancerad modell". Med det förra förstås en modell som lämpar sig för snabba överslagsberäkningar, ofta med skattade värden på indata. Med det senare avses en modell på "differential-ekvation nivå". Beroende på initial- och randvilkor finns undantagsvis analytiska lösningar tillgängliga för dessa senare modeller. För övrigt får numeriska metoder användas för att lösa dessa problem. Normalt krävs tillgång till datorkapacitet för det räknearbete som följer användningen av denna typ av avancerad modell.

Enkel modell

I det fall att transporten i mark sker vid konstanta förhållanden så att

- q - vattenflödet
- θ - volymetriska vattenhalten
- p_b - bulkdensiteten, torrdensiteten
- K - linjära adsorptionskoefficienten (alt. dS/dc)

inte förändras med djupet eller tiden, kan ett förväntat transportdjup för ämnet k , härledas. Beroende på utgångspunkt för härledningen blir olika aspekter av transportförloppet poängterat.

Bolt (1978) betonar massans bevarande och utgår från att markytan tillförs en lösning med ämnet k i koncentrationen c_k . Den vid en viss tidpunkt tillförda mängden av ämnet k blir då:

$$M_{\text{tillförd}} = c_k q t = c_k P$$

I det fall att ämnet k inte kan transporteras vidare med markvätskan för-
rån jordmaterialet tillförts den adsorptivt bundna mängd av ämnet k , som
står i jämvikt med tillförselkoncentrationen c_k , blir resultatet en myc-
ket tvär penetrationsfront för ämnet k på djupet z under markytan.
Den adsorptivt bundna mängden av ämnet k till djupet z ges då av:

$$M_{\text{ads}} = z p_b K c_k$$

Mängden i markvätskan till motsvarande djup ges av:

$$M_{\text{löst}} = z \theta c_k$$

Totalt i marken finns då:

$$M_{\text{mark}} = z c_k \theta = z c_k (\theta + p_b K)$$

Under förutsättning att marken tidigare inte innehållit några rester av
ämnet k och att det heller inte nybildas eller bryts ner, kommer tillförd
mängd att motsvaras av i marken befintlig mängd och således:

$$M_{\text{tillförd}} = M_{\text{mark}}$$

$$c_k P = z c_k (\theta + p_b K)$$

Där z kan lösas ut enligt:

$$z = (P/\theta) 1/(p_b K/\theta + 1)$$

Tondeur (1981) utnyttjar begreppet tidsandel i rörelse (R_f) som utgång-
spunkt för härledning av transporthastigheten av ett ämne k , som endera
kan stå still (fäst på den fasta fasen) eller följa med den rörliga fasen
som har hastigheten v enligt:

$$v = q/\theta$$

Hastigheten U , för ämnet k kan därför variera från 0 om ämnet ingen del av
sin tid ($R_f=0$) befinner sig i den rörliga fasen (markvätskan), till v om
ämnet hela sin tid ($R_f=1.0$) befinner sig i den rörliga fasen. Sambandet
mellan U , ämnets hastighet och v , rörliga fasens hastighet, kan därmed
skrivas:

$$U = R_f v$$

Retentionsfaktorn R_f definieras av:

$$R_f = t_{\text{rörlig}}/t_{\text{total}}$$

Viktigt är att denna tidsandel som gäller för en enskild molekyl eller partikel, för ett mycket stort antal molekyler eller partiklar motsvaras av deras massandel i rörlig fas. För en volymsenhet jord kan därför retentionsfaktorn även tecknas:

$$R_f = c_k \theta / Q = 1 / (1 + p_b K / \theta)$$

Sätts detta uttryck för R_f in i sitt sammanhang och bägge leden förlängs med t kan ett uttryck för z erhållas enligt:

$$z = (P/\theta) 1 / (1 + p_b K / \theta)$$

Detta är identiskt med det tidigare funna uttrycket.

I litteraturen återfinns motsvarande uttryck för transportdjupet hos flera författare, exempelvis Gerritze *et al.* (1982) i en uppsats om rörlighet i jord av tungmetaller från rötslam. Moreale & van Bladel (1980) använder det vid en undersökning av rörlighet hos MCPA och 2,4,5-T i jordkolonner. Likaså används liknande uttryck av Thomas & Swoboda (1970) i en undersökning kring vissa anjoners rörlighet.

Uttryck för retentionsfaktorn ges av Davidsson, Mansell och Baker (1973) i en uppsats om pesticiders fördelningar i markprofilen. Lai & Jurinak (1971) presenterar den även i en uppsats om katjonbyte och lakningsprocesser. Retentionsfaktorns nämnare (inverterade R_f -värdet) benämns retardationsfaktor och betecknas ofta med R . Den ges av Hashimoto *et al.* (1964) i en skrift om den tekniska användningen av jonbytarkolonner. Likaså nämns den av Lindström *et al.* (1967) i en uppsats om diffusions- och konvektionsprocesser av kemikalier i jord.

Avancerad modell

Symboler

J_{kon}	- konvektivt flöde	$\text{kg}_k \text{m}_r^{-2} \text{s}^{-1}$	
J_{dif}	- diffusionsflöde		$\text{kg}_k \text{m}_r^{-2} \text{s}^{-1}$
J_{dis}	- dispersionsflöde	$\text{kg}_k \text{m}_r^{-2} \text{s}^{-1}$	
c_k	- koncentration		$\text{kg}_k \text{m}_l^{-3}$
z_r	- rymdkoordinat/intervall	m_r	
z_l	- " "		m_l
t	- tid	s	
q	- vattenflöde		$\text{m}_l^3 \text{m}_r^{-2} \text{s}^{-1}$
v	- q/θ	$\text{m}_r \text{s}$	
a	- komplexitetsfaktor	$\text{m}_l^3 \text{m}_r^{-3}$	$\text{m}_r \text{m}_l^{-1}$
θ	- volymetriskvattenhalt		
p_b	- bulkdensitet	$\text{m}_l^3 \text{m}_r^{-3}$	$\text{kg}_s \text{m}_r^{-3}$
β	- kapacitetsfaktor	$\text{m}_l^3 \text{m}_r^{-3}$	
K	- ads.koefficient		$\text{kg}_s \text{m}_r^{-3}$
S	- adsorberad konc.	$\text{kg}_k \text{kg}_s^{-1}$	
Q	- markinnehållet		$\text{kg}_k \text{m}_r^{-3}$
P	- "nederbörd"	$\text{m}_l^3 \text{m}_r^2$	
k	- ämnet k		
l	- markvätskan, liquid		

- s - fasta materialet, solids
 r - marksystemet, referens
 δ - ändligt stort intervall
 d - infinitesimalt litet intervall

Liksom i den enkla modellen antas att det konvektiva flödet sker enligt "kolvflödesmodellen". Detta kan skrivas som:

$$j^{\text{kon}} = qc_k$$

Det är känt att koncentrationsskillnader i vattenfas på grund av slumpvisa värmerörelser åstadkommer ett diffusionsflöde proportionellt mot negativa koncentrationsgradienten (mätt i tänkta flödesriktningen). Vanligen omtalas detta som Ficks första lag. Den skrivs:

$$J_1 = - D_1^{\text{dif}} dc_k/dz_1$$

Olyckligtvis är detta uttryck inte direkt applicerbart på marksystem. En första korrigering kan vara att uttrycka diffusionen per våt tvärsnittsytta i marksystemet, i stället för det rena vattensystemet. Således:

$$J = - \theta D_1^{\text{dif}} dc_k/dz_1$$

Detta motsvarar diffusion genom raka parallella porer. Emellertid är porerna vare sig raka eller parallella, utan av växlande grovlek och slutar stundom i intet. För att korrigera detta kan en första korrektionsfaktor a_1 införas. Dock återstår problemet att koncentrationsgradienten uttrycks i z_1 och inte i z_r . En andra komplexitetsfaktor måste därför införas enligt:

$$a_2 = dz_r/dz_1$$

För marksystemet kan så skrivas:

$$J_r^{\text{dif}} = - a_{1.2} \theta D_1^{\text{dif}} dc_k/dz$$

eller

$$J_r^{\text{dif}} = - D_r^{\text{dif}} dc_k/dz_r$$

Värdet för $a_{1.2}$ är ofta kring 0.65-0.70. Vid konvektivtransport av lösta ämnen i porösa material uppkommer ett dispersionflöde. Dess orsaker är att finna i en ojämnhastighetsfördelning inom och mellan porer. Vidare är vattnets väg inte rak utan då och då viker en partikel av för att runda fasta partiklar. Hur lång omvägen härigenom blir är slumpmässig och olika för olika partiklar. Alla dessa tre orsaker tenderar att släta ut fronter av stora koncentrationsgradienter. Matematiskt kan detta uttryckas på samma form som vanlig diffusion;

$$J_r^{\text{dis}} = - D_r^{\text{dis}} dc_k/z_r$$

Dispersionskoefficienten D^{dis} är emellertid inte oberoende av vattenhastigheten. Inom åtminstone ett begränsat hastighetsområde kan detta beroende tecknas:

$$D_r^{\text{dis}} = d_L v$$

Dispersionskoefficienten växer med andra ord linjärt med porvattenhastig-

heten.

Det är i vissa sammanhang praktiskt att slå samman diffusions- och dispersions-flödena till ett enda "spridningsflöde". På samma sätt summeras respektive koefficient till en "spridnings koefficient" D^{spr} . Tyvärr är språkförbistringen stor då dispersionskoefficienter och dispersionslängder avhandlas. Detta tvingar läsaren att från fall till fall avgöra vad som avses.

För endimensionell strömning i z-riktningen kan en ekvation ställas upp utifrån antagandet att förrådsförändringen i ett skikt (vinkelrätt mot z-riktningen), avseende ämnet k, helt motsvaras av skillnaderna mellan in- och uttransport, (såvida ingen nedbrytning eller bildning av ämnet sker). Är inflödet av ämnet k, J_r^{in} , kan utflödet tecknas som:

$$J_r^{ut} = J_r^{in} + \int z \, dJ/dz_r$$

Skillnaden mellan in- och utflöde är således:

$$J_r^{in} - J_r^{ut} = - \int z \, dJ/dz_r$$

Detta nettoflöde skall motsvaras av hastigheten av skiktets innehållsförändring, enligt:

$$\int z \, dQ/dt = - \int z \, dJ/dz_r$$

$$dQ/dt = - dJ/dz_r$$

Detta sista uttryck är den vanligaste presentationen av kontinuitetsekvationen.

I det fall att nedbrytning eller nybildning av ämnet k förekommer kan högra ledet kompletteras med en extra term (sink/source term), s. Den mer fullständiga formen blir då:

$$dQ/dt = - dJ/dz_r + s$$

I detta uttryck kan Q ersättas enligt;

$$Q = (p_b K + \theta) c_k = \mathbb{M} c_k$$

Flödestermen i högra ledet kan utan egentlig teoretisk motivering antas utgöra summan av konvektions-, diffusions- och dispersionsflöde. Detta har i praktiken visat sig vara en hållbar approximation. I det fall att kapacitetsfaktorn \mathbb{M} , inte förändras med tiden kan kontinuitetsekvationen skrivas som;

$$dc_k/dt = - 1/\mathbb{M} \, d/dz (qc_k - D_r^{spr} \, dc_k/dz)$$

I litteraturen återfinns den ofta något oegentligt på formen:

$$dc/dt = 1/\mathbb{M} (-q \, dc/dz + D_r^{spr} \, d^2 c_k/dz^2)$$

Det är av intresse att notera hur såväl konvektionsterm som spridningsterm reduceras med kapacitetsfaktorns inverterade värde. Detta tyder på att "diffusion" ej är en betydelsefullare transportväg för ett svårörligt ämne än för ett lättörligt. Tvärtom är deras inbördes betydelse oförändrad oavsett adsorptionens omfattning.

Innan någon problemlösning kan påbörjas måste problemet förtydligas ytterligare med angivande av initiala förhållandet i profilen och förhållandet vid övre och undre gränsytan. Ofta antas att ingen diffusion eller dispersion förekommer vid övre gränsytan (markytan). För nedre gränsytan kan

det, när det gäller mark, vara realistiskt att anta att den saknar nedre begränsning och att såväl diffusion som dispersion förekommer vid den (hypotetiska) gränsen. För det fall att situationen för en laboratoriekolonn ska beskrivas finns det skäl att beskriva nedre gränssytan på samma sätt som övre gränssytan.

För de fall att ämnet k , tillförs som "step" eller "pulse" och sink-termen är av första och/eller source-termen är av nollte ordningen, finns ett flertal lösningar sammanställda och publicerade (Genuchten & Alves, 1982). För det speciella fall (Leistra, 1973) att konvektionsflöde är det enda verkande flödet blir den analytiska lösningen identisk med den tidigare presenterade "enkla modellen" och utgör därmed ytterligare en härledning till denna.

För att kunna hantera komplicerade situationer där t ex jordmaterialets egenskaper och vattenhalt ändras med djupet eller tiden, erbjuder numeriska lösningar av den tidigare presenterade differentialekvationen en framkomlig väg. De oändligt små intervallen dt och dz , får då övergå till de ändliga intervallen Δt och Δz . För varje enskilt skikt med känd begynnelsekoncentration i markvätskan kan sedan den förändring som sker under tidsintervallet Δt , beräknas. Genom att upprepa beräkningarna för ett stort antal på varandra följande tidsintervall kan situationen beräknas för tidpunkter långt från begynnelsepunkten. Det manuella räknearbetet är mycket omfattande och överlämnas lämpligen åt en dator. De så framtagna beräkningarna är alltid behäftade med ett numeriskt fel. Detta fel måste hållas under kontroll så att det inte når oacceptabel storlek. Schematiskt kan beräkningsarbetet fortskrida enligt punkterna 1-5 här nedan:

1. Indelning i skikt och val av tidsintervall
2. Uppställande av finita differensekvationer (gällande mittpunkten i varje skikt)
3. Specificering av förhållandena vid övre och nedre gränsskiktet.
4. Fastställande av initiala förhållandena i alla skikt.
5. Maskinellt beräkningsarbete.

Differensekvationerna eller systemen av differensekvationer kan ställas upp i syfte att nå fram till lösningar av en av två huvudtyper; den explicita lösningen respektive den implicita lösningen. Den explicita lösningen ger den beroende variabeln direkt från den oberoende variabeln, t ex Δc från Δt . Lösningen av komplicerade ekvationssystem anses av många författare bli föredömligt enkel då explicita lösningsmetoden används. Detta blir dock till priset av att Δt måste hållas litet och antalet räkneoperationer därmed blir stort. Den implicita lösningen nås till skillnad från den explicita endast genom iterationsprocedurer. Dess fördel anses ligga i att räknefelet lättare hålls under kontroll.

Författare som Wierenga & van Genuchten (1974) anger att det endast är vid lösning av enkla problem som den implicita lösningen kräver mindre maskinellt räknearbete än de explicita. Så fort problemen blir mer komplexa jämnas skillnaderna ut för att slutligen vara till den explicitas fördel. Det numeriska felet vid räknearbetet tar sig uttryck i en numerisk (falsk) dispersion som i beräkningsarbetet adderas till den fysikaliska (reella). I följande tabell efter Lantz (1971) har tecken och storlek av den numeriska dispersionen (truncation error) angivits beroende av lösningsmetod.

Storleken av numeriska dispersionen, D^n		
difference form		D^n
spatial	time	
BD	explicit	$(\Delta x - \Delta t)/2$
CD	explicit	$-\Delta t/2$
BD	implicit	$(\Delta x + \Delta t)$
CD	implicit	$\Delta t/2$

BD - backward difference
 CD - central difference
 X - x/L , (dimensionslöst)
 T - vt/L , (dimensionslöst)

Som synes ger den implicita lösningen alltid större värde på dispersionen än motsvarande explicita. Den explicita lösningen är dock behäftad med svagheten att den kan bli negativ. I det fall summan av den numeriska och fysikaliska dispersionen blir negativ, blir den resulterande lösningen instabil. I vissa fall kan instabilitet tolereras (van Genuchten & Wierenga, 1974) men oftast inte (Richtmeyer & Morton, 1956).

Hur finna konstanternas värden ?

Av vikt är naturligtvis att finna de konstanternas värden som krävs för att beskriva de olika delprocesserna. Dessa grundläggande värden bör helst vara separat uppmätta och så noggrant som möjligt bestämda, eftersom beräkningarnas tillförlitlighet aldrig kan bli bättre än de ingångsvärden de grundas på.

Adsorptionsdata kan erhållas genom skakförsök (batch experiments), med olika koncentrationer i ytterlösning. Hastigheten med vilken jämvikten inställer sig är ofta snabb. För bekämpningsmedel rör det sig normalt om några timmar eller snabbare. Långsammare tidsförlopp förekommer dock och då speciellt markerat för desorptionsförloppet. Delreaktionernas hastigheter kan skattas (Laidler, 1965) genom att adsorptionens tidsförlopp följs, eller ännu hellre genom att desorptionen (efter fullgången adsorption) följs, s.k. relaxation study. Det senare är experimentellt fördelaktigt då desorptionsförloppet är långsammare och därmed enklare att följa än adsorptionsförloppet. I det fall att adsorptionsjämvikten kan beskrivas som en enkel jämviktsreaktion står adsorptionskoefficienten i relation till de enkla hastighetskonstanterna enligt:

$$K = k_1/k_2$$

Litteraturuppgifter av detta slag är sällsynta. I den mån de förekommer kan de ge en fingervisning om angelägenhetsgraden av sådana undersökningar på den jord som är i fråga.

Diffusionskoefficienter för 2,4-D på olika jordar redovisas av Lindström et al. (1968). Experimentella undersökningar av diffusionskoefficienter för mark och vattenlösningar är sällsynta. Värden kan dock ofta approximeras med halv-empiriska samband (Reid & Sherwood, 1966). De krånglighetsfaktorer $a_{1,2}$ som tillskrivs var jord är vattenhaltsberoende. Dock är de oberoende av ämne varför ett samband $a_{1,2} = f(\theta)$ som bestämts experimentellt för en viss jord sedan kan användas för alla ämnen. Några sådana samband har redovisats av Graham-Bryce (1969). Olsen & Kemper (1969) visar att ett samband kan tecknas mellan D_1 och D_r enligt:

$$D_r^{dif} = D_1^{dif} a e^{b\theta}$$

Där b har ett konstant värde medan a varierar med en faktor fem beroende på jord. Sambandet har befunnits ge en nöjaktig beskrivning av de verkliga förhållandena för jordarter från "clay loam" till "sandy loam" vid vattenhalter motsvarande 3-150 m vattenpelare avsugning.

Dispersionskoefficientens storlek påverkas både av porvattnets hastighet och graden av vattenmättnad. Det har som tidigare nämnts visat sig tillfredsställande att beskriva hastighetsberoendet med:

$$D^{dis} = d_{Lv}$$

Bresler (1973) anger att samma typ av samband gäller under såväl mättade som omättade förhållanden.

B. EXPERIMENTELLT ARBETE

SAMMANFATTNING

I ett rutförsök på Björnstorp 1981, mättes utlakningen av herbiciden 2,3,6-TBA. Jordarten var en något mullhaltig, lerig grovmo, med pH kring 6.5. Herbiciden applicerades i doser från 0 till 600 g/ha sent på hösten. I ett försöksled tillfördes dessutom Na-bensoat för att om möjligt stimulera den förväntade co-metaboliska nedbrytningen av herbiciden. Utlakningen mättes upp på varje ruta, med separata dräneringssystem. Under försökstiden från 18 okt. till 11 jan.-82 var avrinningen i snitt 196 mm. Lakningsförlusterna under denna tid var ca 10% av spridd dos. Kompletterande laboratorieundersökningar visade att lakningsförloppet något fördröjdes av adsorption till matjorden. Adsorptionen till alvmaterialet var obefintlig. Någon effekt av Na-bensoattillsatsen märktes inte på utlakningens storlek. Avsaknad av markfysikaliska data från försöksfältet förhindrade en detaljerad utvärdering av fältförsöket. Medeltransportdjupet för herbiciden, vid försökets slut, skattades dock till 0.86-1.54 m. Som grund för skattningen användes adsorptionsdata, från "batch"-försök och genombrottskurvor, framtagna i laboratoriet.

BAKGRUND

2,3,6-TBA är en herbicid. I Sverige används den tillsammans med MCPA eller Mecoprop som ett "spetsningspreparat", för bekämpning av örtogräs i stråsäd. Förbrukningen 1979 var ca 28 ton (PKN, 1981 muntlig uppgift). För den rena produkten är smältpunkten 125-126 °C. För den tekniska varan är motsvarande värde endast 87-99 °C. Vattenlösligheten är ca 7.700 ppm. Akuta giftigheten, LD₅₀ oralt för råtta, anges till 1.500 mg/kg (BCPC, 1974).

2,3,6-TBA har auxin verkan liksom MCPA och 2,4-D. Med fenoxisyrapreparaten delar den ytterligare flera egenskaper förutom den hormonella verkan, vilken deformerar växters stammar och blad. Den tas t ex upp genom stammar, blad och rötter. Speciellt för 2,3,6-TBA är dess kemiska stabilitet i växtvävnad, varigenom den behåller sin verkan under lång tid (Anonymus, 1961). Utsöndring av herbiciden genom rötter efter bladapplikering, har påvisats (Linder et al., 1964).

I marken adsorberas 2,3,6-TBA i någon utsträckning. Organiskt material förmår adsorbera herbiciden. Genom adsorptionen reduceras även fytotoxiciteten (Donaldson et al., 1965). I jord är 2,3,6-TBA mycket persistent (Philips, 1968). Det finns visst belägg för att 2,3,6-TBA kan nedbrytas co-metaboliskt, samt att tillsats av det kemiskt besläktade ämnet Na-bensoat väsentligt kan påskynda nedbrytningsförloppet (Horvat, 1972).

MÅL

Målet för undersökningen var att för en sandjord mäta 2,3,6-TBAs lakningsbenägenhet, samt att undersöka om tillförsel av Na-bensoat kan stimulera den co-metaboliska nedbrytningen i sådan utsträckning att lakningsförlusterna reduceras.

FÄLTFÖRSÖK

UTFÖRANDE

Fält

Björnstorps försöksfält nyttjades. Det är ursprungligen anlagt av försöksavdelningen för vattenvård, SLU, för studier av läckage av näringsämnen. Fältet är tidigare beskrivet (Brink & Kreuger, 1984) sålunda; "Försöksfältet ligger på Björnstorps gods i Skåne ca 20 kilometer SO om Lund nära den norra änden av Romeleåsen. Fältet som sluttar svagt åt sydväst specialdikades hösten 1980. Det består av 8 rutor om vardera 0.25 ha. Varje ruta har sitt eget täckdikessystem, från vilket vattnet leds genom en tät ledning till en nedgrävd mätstation för registrering av avrinningen från försöksrutorna. Avståndet mellan dräneringsledningarna är 10 m."

Mätningar

För avrinningsmätningen användes vippkärl (Brink, 1968). Nederbörden mättes med en regnmätare av SMHI-typ och noterades var dag. Mätaren var placerad ca 1000 m från fältet.

Försöksplan

Försöksplanen är redovisad i tabell 1;

Tabell 1. Försöksplan över försöket.

Ruta	Behandling		Gröda
	2,3,6-TBA(g/ha)	Na-bensoat(g/ha)	
1	0	0	ingen
2	200	0	råg
3	200	500	råg
4	600	500	ingen
5	0	0	ingen
6	200	0	råg
7	200	500	råg
8	600	500	ingen

Preparat

Den tekniska produkten av 2,3,6-TBAs Na-salt spreds. Den hade erhållits som gåva av tillverkaren Fisons Limited, England. Den Na-bensoat som spreds var av renhetsgraden "purum".

Spridning

Spridningen av 2,3,6-TBA skedde med traktorspruta 81-10-18.

Provtagning

Vattenprov togs i 1-liters glasflaskor. Proven skickades till eget laboratorium för analys. I väntan på analys frystes de ned. Det förlöpte aldrig mer än 48 h mellan provtagning och nedfrysning. Provtagning påbörjades innan spridning skedde och fortfor till 82-01-11.

Analys

Analysen utfördes med en gaskromatografisk metod (Lundgren, opublicerat). Den överensstämmer dock till stora delar med en tidigare publicerad analysmetod för TCA (Lundgren, 1981). Analysen tillgår så att 1 ml vattenprov, 2 ml hexan innehållande inrestandard (2,3,4,6-tetraklorfenyleter) och fenyldiazometan samt några droppar 2 M svavelsyra, tillsätts ett 4 ml reaktionskärl. Provet omskakas 30-60 minuter, varefter hexanfasen kan injiceras i gaskromatografen. Som grund för utvärdering användes kvoten mellan inrestandarden och TBA(-estern)s topphöjder. I de fall halterna var låga anrikades 100 ml surgjort prov på en lipofil mikrokolonn. Från denna kunde provet sedan elueras med toluen och indunstas till torrhet under en luftström, varefter provet kunde hanteras som tidigare beskrivits. Analysgränsen låg utan anrikning vid ca 10 ppb. Med anrikningsförfarande låg analysgränsen vid ca 0,1 ppb. Analysinstrumentet var en HP 5880 med EC-detektor.

Transportberäkningar

Uttransporterade mängder 2,3,6-TBA beräknades genom att den vattenmängd som avrunnit mellan två provtagningar multiplicerades med det aritmetiska medeltalet för koncentrationerna under samma period. Dessa deltransporter summerades sedan över hela försökstiden.

RESULTAT

Koncentrationer

De uppmätta koncentrationerna är redovisade i tabell 2.

Tabell 2. Uppmätta halter av 2,3,6-TBA i dräneringsvattnet.

Datum	Koncentrationer av 2,3,6-TBA (ppb)							
	Ruta							
	1	5	2	6	3	7	4	8
81-10-21	1.56	-	0	0.04	-	0	0	-
81-10-26	-	-	0	-	-	-	-	-
81-11-01	0	-	7.28	1.58	-	-	-	-
81-11-08	-	-	-	-	-	1.54	10.3	-
81-11-15	0	1.97	6.95	-	9.20	-	15.0	-
81-11-30	-	1.52	21.4	32.2	37.9	21.2	9.07	47.4
81-12-06	-	-	21.7	-	-	-	-	-
82-01-10	0	2.23	13.5	24.5	-	19.7	1.23	78.57

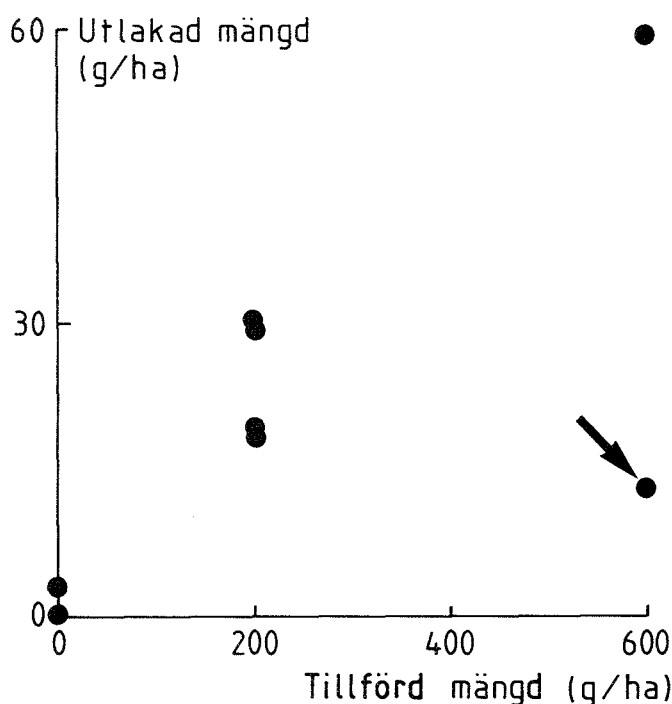
Uttransporter

De mängder 2,3,6-TBA som utlakats via dräneringsystemen, under tiden 81-10-18 till 82-01-11, är redovisade i tabell 3 och figur 1 nedan. Avrinningen var i snitt 196 mm under perioden.

Tabell 3. Uttransport av 2,3,6-TBA ur dräneringssystemen under tiden 81-10-18 till 82-01-11.

TBA (g/ha)	Na-BA (g/ha)	Gröda	Ruta	Uttransport (g/ha)	Rel. ut.tp (%)
0	0	-	1	0.2	-
0	0	-	5	2.8	-
200	0	råg	2	19.0	9.6
200	0	råg	6	30.4	15.2
200	500	råg	3	29.2	14.6
200	500	råg	7	18.1	9.1
600	500	-	4	12.8	2.6
600	500	-	8	58.7	9.8

Förlusterna genom utlakning har varit ca 10%, vilket är uppseendeväckande mycket. Ruta nummer fyra avviker mycket från de övriga. Någon orsak till denna avvikelse har inte kunnat återfinnas.



Figur 1. Under försöksperioden utlakad mängd 2,3,6-TBA, som funktion av tillförd mängd.

LABORATORIE-EXPERIMENT

För laboratorieexperiment uttogs jordprov från djupen 0-30 cm (matjord) och 30-60 cm (övre delen av alven), på Björnstorps försöksfält. Proven fick lufttorka. Resultaten från den mekaniska analysen är redovisade i tabell 4 nedan. Mullhalten är beräknad utifrån glödningsförlust och lerhalt. Det laborativa arbetet omfattade bestämning av adsorptionsisotermer i "batch"-försök och framtagning av genombrottskurvor i kolonnförsök.

Tabell 4. Jordens sammansättning på försöksfältet.

Skikt (cm)	Mull (%)	Sand		Mo		Mjåla		Ler (%)
		g (%)	m (%)	g (%)	f (%)	g (%)	f (%)	
0-30	2,3	3,4	33,5	42,2	5,8	0,6	2,5	9,0
30-60	0,9	5,6	31,5	38,3	4,1	3,9	3,1	11,4

ADSORPTIONSISOTERMER

Material och utförande

För att bestämma adsorptionen förfors enligt följande; Jord (ca 150 g) vägdes in i en 250 ml duranglasflaska av känd vikt. Herbicidlösning av känd koncentration (c_0) tillfördes, varefter flaskan åter vägdes. Efter detta sattes flaskan i en skakmaskin under 16-48 h. Härfter fick flaskans innehåll sedimentera under 1 h. Försiktigt hölls suspension över i ett 10 ml centrifugrör av sodaglas, som tillsluts med en plastpropp. Rörcentrifugerades under 1 h vid 3000-4000 rpm. Från den klara supernatanten uttogs sedan tre delprov för analys av herbicidkoncentrationen (c_e). Jordrester i centrifugröret återfördes till flaskan som torkades vid 105°C och vägdes. Med vägningarna som grund kunde sedan beräknas; vikten torr jord (m_s), tillförd mängd herbicidlösning (m_{ow}) samt flaskans totala vatteninnehåll (m_w). Den adsorberade herbicidmängden per viktsenhet torr jord (S) beräknades sedan enligt formeln;

$$S = (c_0 m_{ow} - c_e m_w) / m_s$$

Resultatet från mätningar vid olika koncentrationer passades så till ett matematiskt uttryck för sambandet mellan pesticidkoncentration i marklösningen och adsorberad pesticidkoncentration. I första hand användes ett linjärt samband enligt;

$$S = K_d c_e$$

Värdet på K_d togs som mått på herbicidens adsorption till jordmaterialet. För båda jordarna användes fyra koncentrationsnivåer och försöket upprepades två gånger.

Resultat

Resultaten varierade avsevärt mellan de två upprepningarna. I tabell 5 är resultatet redovisat, med angivande av analysmetod och varitationskoefficient (S.D./x).

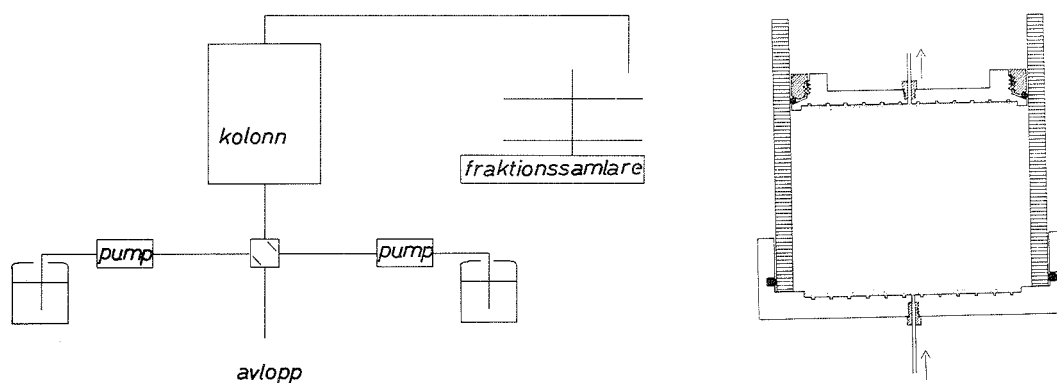
Tabell 5. Uppmätta värden på linjära adsorptionskoefficienten.

Djup(cm)	Analys	
	S.D./x	$K_d(m^3/kg)$
0-30	0.045	1.80 E-4
0-30	0.044	2.38 E-5
30-60	0.045	0
30-60	0.040	6.90 E-5

GENOMBROTTSKURVOR

Material och utförande

Genombrottskurvorna togs fram med en laborativ uppställning som bestod av en jordkolonn. Denna matades med vätska från en av två alternativa pumpar och vätskebehållare. Alterneringen åstadkoms med en fyrvägsventil. Kolonnens utlopp leddes till en fraktionsamlare. Pumparna var fyrkanaliga slangpumpar med 40 inställbara drivningshastigheter. Lägsta möjliga flöde var 6 ml/dygn. Fyrvägsventilen var i aluminium och invändigt klädd med teflon. Slangarna fram till ventilen bestod av Tygonslang 1/16 " y.d. och därefter teflonslang av samma dimension. Slangkopplingarna var med gänga i dimensionen 1/4"-28 TPI. Den laborativa uppställningen och kolonnens närmare konstruktion är redovisad i figur 2.



Figur 2. Skiss över den experimentella uppställningen och kolonnens närmare konstruktion.

Kolonnen var utförd av ett rör i Duranglas med 8 mm godstjocklek, 132 mm i.d. och 100-400 mm höjd. Kolonnens ändar var utformade i rostfritt stål med försänkta filter i Vyon-plast. Filtren var 1 mm tjocka och hade en diameter på 125 mm. Under filtret var det rostfria godset försett med försänkta spår i form av koncentriska cirklar kring in- respektive utlopp. Dessa spår var i sin tur förenade med fyra spår dragna från periferin till mittpunkten. Kolonnbottnen fattade om glaströret och tätade mot detta med en O-ring i Vitongummi. Kolonnens lock var fritt rörligt inuti glaströret och tätade mot detta med en O-ring, som kunde expanderas med en gängad nylonhylsa.

Fraktionsamlaren var modifierad med provväxlingsintervall på 5-4950 minuter.

Kolonnsystemets egen dödvolymer bestämdes på två sätt. Störst precision nåddes med att registrera en genombrottskurva utan jord närvarande och kolonnens lock och botten tätt hopskjutna. Dödvolymeren befanns ha 0,5 mm höjd. Genom vägning erhöles ett värde på dödvolymeren om 1,2 mm höjd. Vägfelen var dock otillfredställande stora.

En analytisk lösning till en differentialekvation användes till att beräkna förväntade genombrottskurvor. Den använda ekvationen var;

$$R \frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} - v \frac{dc}{dx} + uc$$

Villkoren för övre gränsytan (inloppet) var satt till;

$$(D \frac{d^2c}{dx^2} - v \frac{dc}{dx})_{x=0} = vc_0 \quad 0 < t < t_0$$

För nedre gränsytan var förhållandena preciserade till;

$$dc/dx (L, t) = 0$$

- R - retardationsfaktor
- D - dispersionskonstant
- u - nedbrytningskonstant (av första ordningen)
- x - markdjup (i vattnets rörelseriktning)
- t - tid
- c_0 - koncentration hos lösningen tillförd från tiden
noll
- t_0 - tid varunder koncentrationen hålls till c_0
- L - x-värdet för nedre begränsningsytan

Kolonnens pesticid innehåll vid $t=0$ betraktades som lika på alla djup enligt;

$$c(x, 0) = c_i$$

I praktiken blev värdet för $c_i=0$.

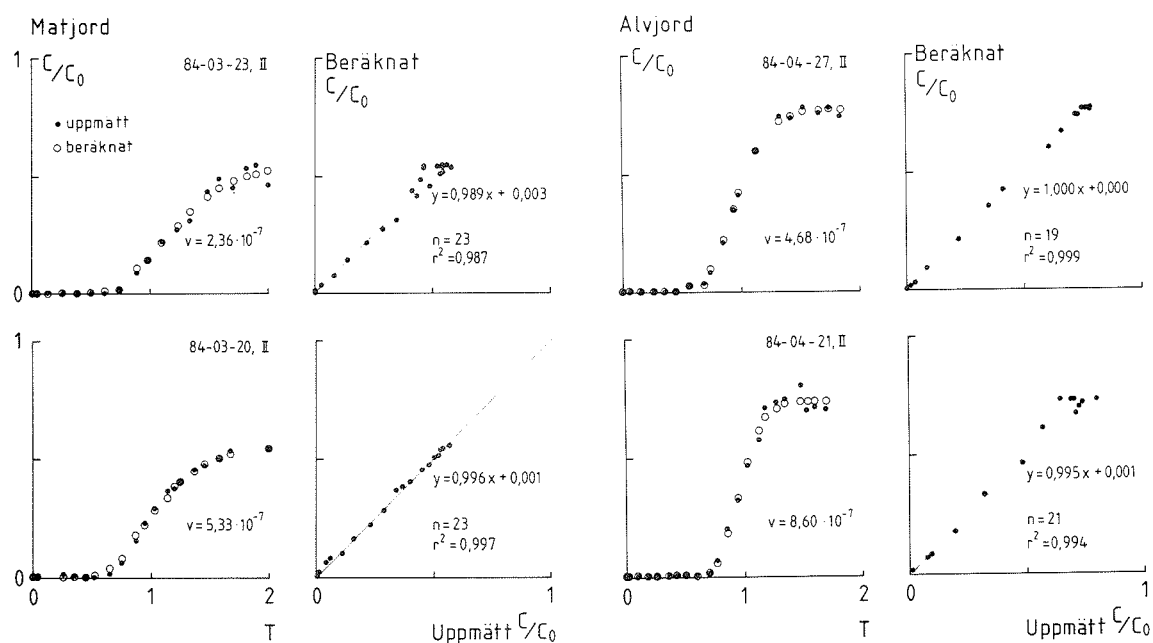
En approximativ lösning på detta problem (van Genuchten & Alves, 1982) användes för att beräkna möjliga genombrottskurvor. Parametrarna R, D och u var ej kända från de experimentella betingelserna. Beroende på deras värden kan formen hos den beräknade genombrottskurvan variera inom vida gränser. För att erhålla värden på R, D och u som ger en beräknad genombrottskurva vilken överensstämmer med en experimentellt funnen, användes ett datorprogram. Som mått på passning användes de kvadrerade differenserna mellan uppmätta och beräknade koncentrationer. Då förbättrad passning ej längre kunde nås stoppades passningsförfarandet. Tillsammans med värden för R, D och u erhöles uppskattningar av respektive konfidensintervall. Den teoretiska bakgrunden till passningsförfarandet (icke-linjär regression) är tidigare givet (Marquardt, 1963).

Resultat

Resultatet av genombrottskurvorna är redovisat i tabell 6 och figur 3. I figuren har kvoten mellan till kolonnen tillförd koncentration och från kolonnen avrunnen koncentration tecknats, som funktion av avrunnen vätskemängd, räknad i porvolymenheter (T). För att ge en bättre uppfattning om överensstämmelsen mellan de uppmätta och beräknade koncentrationerna har dessa plottats mot varandra.

I tabell 6 har de genom passningsförfarandet funna värdena på R, D och u presenterats. Vad gäller retardationsfaktorn (vätskemängden i porvolym som åtgår för att föra ämnet igenom kolonnen) är resultatet otvetydigt för alven och värdet nära 1.00. För matjorden är resultatet inte fullt så ensartat men cirka 1.25.

Figur 3. Genombrottskurvor och regressioner. Regressionsplotten är placerad till höger om respektive genombrottskurva.



Tabell 6. Värden på parametrarna u , D och R vid beräkning av genombrottskurva.

Beteckning	v (m/s)	u (s ⁻¹)	D (m ² /s)	R	
				()	95% konf.int.
84-03-20, II					
BPJ 0-30	5.330E-7	3.06E-6	3.06E-9	1.136	1.102-1.169
84-03-23, II					
BPJ 0-30	2.360E-7	1.35E-6	1.27E-10	1.329	1.242-1.415
84-04-21, II					
BPJ 30-60	8.603E-7	2.15E-6	1.47E-9	0.978	0.956-1.000
84-04-27, II					
BPJ 30-60	4.680E-7	9.75E-7	1.46E-9	0.999	0.984-1.014

DISKUSSION

K_d -värden från adsorptionsisotermerna kan jämföras med resultatet från kolonnexperimentet då bulkdensiteten (p_b) och vattenhalten (θ) är kända, enligt;

$$R = 1 + p_b K_d / \theta.$$

Jämförelsen utfaller sålunda (tabell 7);

Tabell 7. Värden på K_d från kolonn- och batchförsök.

Jord	K_d (kolonn)	K_d (batch)
	(m^3/kg)	(m^3/kg)
BPJ 0-30	8.79 E-5	1.80 E-4
BPJ 0-30	3.63 E-5	2.38 E-5
BPJ 30-60	-5.71 E-6	0
BPJ 30-60	-2.59 E-7	6.90 E-5

Av tabellen framgår att de från kolonnförsöken beräknade adsorptionskonstanterna genomgående har mindre variationsbredd än de värden som beräknats från "batch"-försök. Av intresse är om någondera metoden är att föredra framför den andra, på grund av att den skulle vara behäftad med mindre fel. En uppenbar skillnad är att batchförsöken har ett inbyggt systematiskt fel som består i att all nedbrytning under försökstiden felaktigt räknas som adsorption. Motsvarande felkälla är vid kolonnexperimenten reducerad, helt eller delvis. Detta beroende på om nedbrytningskonstanten är oföränderlig med tiden (vilket antagits), eller ej. För bägge försökstyperna bör en kortare försökstid (och för genombrottsförsöken därmed följande högre vattenhastighet) reducera fel som härör från de mer eller mindre riktiga antagandena om nedbrytningsförloppen. Av de antaganden som gjorts vid utvärderingen av genombrottskurvorna är antagandet om nedbrytningens förlopp troligen det mest vanskliga. Övriga antaganden finns anledning att tro att de väl överensstämmer med verkligheten.

Från de beräknade värden på K_d som presenterats kan en skattning göras av de medeltransportdjup som 2,3,6-TBA kan nå om den perkolerande vattenmängden är 0.200 m, (vilket motsvarar förhållandena en nederbördrik vinter i södra Sverige) och transporten sker vid en vattenhalt av 13 volymprocent. För matjorden antas torra skrymdensiteten (bulkdensiteten) vara 1300 kg/m³ medan motsvarande värde för alven antas vara 1500 kg/m³. Resultatet blir som följer (tabell 8);

Tabell 8. Kalkylerade transportdjup för 2,3,6-TBA vid 200 mm avrinning.

Jordmaterial	Transportdjup (m)	
	(kolonn-data)	(batch-data)
Matjord	0.82-1.13	0.54-1.24
Alvjord	1.54-1.65	0.86-1.54

För fältförsöket kan med motsvarande markfysikaliska data medeltransportdjupet vid olika avrinningar beräknas, med utgångspunkt från att matjordsdjupet är ca 30 cm och med användning av K_d -värden från kolonnförsöken (medeltal). Plogsulan skulle då ha nåtts efter 63 mm avrinning och vid försökets slut, då ca 200 mm avrunnit, skulle medelpenetrationsdjupet vara 1.38 m.

Antas vattenhalten i alven istället för låga 13% varit 25%, blir det beräknade penetrationsdjupet vid försökets slut 0.86 m. Det är rimligt att tro att medeltransportdjupet ligger någonstans mellan 0.86 och 1.38 m. I avsaknad av markfysikaliska data från försöksplatsen kan en närmare skattning av transportdjupet inte göras.

För att möjliggöra en inträngande utvärdering, bör denna typ av försök i framtiden även innefatta markfysikaliska bestämningar från försöksplatsen.

C. REFERENSER

- Anonymus. 1966. 2,3,6-trichlorobenzoic acid as herbicide. Japan Chem Quarterly 2, 62.
- Adams, R.S. Jr. & Prichard, D.J. 1977. Influence of soil pH on the phytotoxicity of three s-triazine herbicides. Agronomy Journal 5, 820-824.
- Bailey, C.G., White, G.W. & Rothberg, T. 1968. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate. Soil Sci. Amer. Proc. 32, 222-234.
- Bayer, D.E. 1967. Effect of surfactants on leaching of substituted urea herbicides in soil. Weeds 15, 249-252.
- Bohn, H.L., Prosski, K.G. & Eckhardt, J.G. 1980. Hydrocarbon adsorption by soils as the stationary phase of gas-solid chromatography. J. Environ. Qual. 4, 563.
- Brenner, H. 1962. The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values. Chem. Eng. Sci. 17, 229.
- Bolt, G.H. 1978. Chapter 7 In: Bolt, G.H. & Bruggenwert (ed.) Soil chemistry A. Basic elements.
- Bolt, G.H. 1979. Chapter 9 In: Bolt, G.H. (ed.) Soil chemistry B. Physico-chemical models.
- Bresler, E. 1973. Simultaneous transport of solutes and water under transient unsaturated conditions. Water Resources Research 9, 975-986.
- Briggs, G.G. 1973. Proceedings 7th British insecticide and fungicide conference.
- Brink, N. & Kreuger, J. 1984. Fånggröda och delad giva vid potatisodling. Ekohydrologi 17, 3.
- Brink, N. 1968. Self-purification in an open ditch. Water Research 2, 481.
- Burkhard, N. & Guth, J.A. 1981. Rate of volatilization of pesticides from soil surfaces; comparison of calculated results with those determined in laboratory model system. Pesticide Science 1, 37-44.
- Calvet, R., Terce, M. & Arvieu, J.C. 1980. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants III.- Caractéristiques générales de l'adsorption des pesticides. Ann. Agron. 3, 239-257.
- Caro, J.H., Freeman, H.P. & Turner, B.C. 1974. Persistence in soil and losses in runoff of soil-incorporated Carbaryl in a small watershed. J. Agr. Food Chem. 22, 860-863.
- Carsow, H.S. & Jaeger, J.C. 1959. Conduction of heat in solids. Oxford University Press, London.
- Caseley, J.C. 1968. The loss of three dichlorodinitrobenzene fungicides from the soil. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 3, 180.
- Chiou, C.T., Peters, L.J. & Freed, L.H. 1979. A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic compounds. Science 206, 831-832.
- Cliath, M.M., Spencer, W.F., Farmer, W.J., Shoup, T.D. & Grover, R. 1980. Volatilization of S-ethyl N,N-dipropylthiocarbamate from water and wet soil during and after flood irrigation of an alfalfa field. J. Agric. Food Chem. 28, 610-613.
- Collander, R. 1950. The distribution of organic compounds between iso-butanol and water. Acta Chem. Scand. 4, 1085.
- Cowan, C.T. & White, D. 1958. The mechanism of exchange reactions occurring between sodium montmorillonite and various n-primary aliphatic amine salts. Trans. Faraday Soc. 54, 691-697.
- Crank, J. 1956. The mathematics of diffusion. Oxford Press, London.
- Davidsson, J.M., Mansell, R.S. & Baker, D.R. 1973. Herbicide distributions within a soil profile and their dependence upon adsorption-desorption. Soil and Crop Science of Florida 32, 36-41.
- Day, P. 1956. Dispersion of a moving salt-water boundary advancing through saturated sand. Trans. Amer. Geophys. Union 39, 595.
- Donaldson, T.W. & Foy, L.C. 1965. The phytotoxicity and persistence of ben-

- zoic acid herbicides. *Weeds* 3, 195.
- Duble, R.L., Thomas, J.C. & Brown, K.N. 1978. Arsenic pollution from underdrainage and run off from golf greens. *Agronomy Journal* 1, 71-74.
- Edwards, W.M. & Glass, B.L. 1971. Methoxychlor and 2,4,5-T in lysimeter percolation and runoff water. *Bul. Environ. Contam. Toxicol.* 1, 81-84.
- Edwards, W.M. 1980. A watershed study of glyphosate transport in runoff. *J. Environ. Qual.* 4, 661.
- EPA 1975. Laboratory leaching studies. *Federal Register* 40, 26884-26886.
- van Genuchten, M.Th. & Wierenga, P.J. 1974. Simulation of one-dimensional solute transfer in porous media. *New Mexico University Agricultural Experimental Station Bulletin* 628, 1-40.
- van Genuchten, M.T. & Alves, W.J. 1982. Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. *USDA; Technical Bulletin* 1661, 66.
- Gerritse, R.G. Vriesema, R. Dalenberg, J.W. & de Roos, H.P. 1982. Effect of sewage sludge on trace element mobility in soils. *J. Environ. Qual.* 11, 359-364.
- Graham-Bryce, I.J. 1969. Diffusion of organophosphorous insecticides in soils. *J. Sci. Food Agr.* 20, 489.
- Haith, D.A. 1980. A mathematical model for estimating pesticide losses in runoff. *J. Environ. Qual.* 3, 428-433.
- Hance, R.J. 1967. Relationship between partition data and the adsorption of some herbicides by soil. *Nature* 214, 630-631.
- Hance, R.J. 1967. The speed of attainment of sorption equilibria in some systems involving herbicides. *Weed Res.* 7, 29-36.
- Hance, R.J. 1969. Influence of pH, exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite. *Can. J. Soil Sci.* 49, 357-364.
- Hashimoto, E.A., Deshpande, K.B. & Thomas, H.C. 1964. Peclet numbers and retardation factors for ion exchange columns. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* 3, 213-218.
- Harper, L.A., White, A.W., Bruce, R.R., Thomas, A.W. & Leonard, R.A. 1976. Soil and microclimate effects on Trifluralin volatilization. *J. Environ. Qual.* 3, 236-242.
- Hartwig, N.L. 1976. Activity of herbicides best at high pH. *Science in Agriculture* 3, 13.
- Hebb, E.A. & Wheeler, W.B. 1978. Bromacil in lakeland soil and groundwater. *J. Environ. Qual.* 4, 598.
- Helling, C.S. & Turner, B.C. 1968. Pesticide mobility: determination by soil thin layer chromatography. *Science* 162, 562-563.
- Helling, C.S. 1971. Pesticide mobility in soils: I, II, III. *Soil Sci. Amer. Proc.* 35, 732-748.
- von Henneberg, W. & Stohman, F. 1858. Ueber das Verhalten der Ackerkrume gegen Ammoniak Salze. *Justus Liebigs Annln Chem.* 107, 152.
- Hoffman, R.A. & Lindquist, A.W. 1949. Fumigating properties of several new insecticides. *J. Econ. Entomol.* 42, 436.
- Horvath, R.S. 1972. Cometabolism of the herbicide 2,3,6-trichlorobenzoate by natural microbial populations. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 7, 273.
- Jury, W.A., Grover, R., Spencer, W.F. & Farmer, W.J. 1980. Modeling vapor losses soil-incorporated triallate. *Soil Sci. Amer. J.* 3, 445-450.
- Kilzer, L. Scheunert, I., Geyer, H., Klein, W. & Korte, F. 1979. Laboratory screening of the volatilization of organic chemicals from water and soil. *Chemosphere* 10, 751-761.
- Klein, W. et al. 1973. Fate of Aldrin-C14 in potatoes and soil under outdoor conditions. *J. Agr. Food Chem.* 21, 152.
- La Fleur, R.S., Wojeck, G.A. & McCaskill, W.R. 1973. Movement of Toxaphene and floumeturon through Dunbar soil to underlying groundwater. *J. Environ. Qual.* 4, 515.

- Lai & Jurinak. 1971. Cation exchange in miscible displacement in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35, 894-899.
- Laidler, K.J. 1965. *Chemical kinetics*. McGrawhill Book Company, N-Y.
- Lambert, S.M. 1966. The influence of soil moisture content on herbicidal response. *Weeds* 14, 273.
- Lambert, S.M. 1968. Omega as a useful indicator of soil sorption equilibria. *J. Agric. Fd Chem.* 16, 340.
- Lantz, R.B. 1971. Quantitative evaluation of numerical diffusion (Truncation Error). *Soc. Petrol. Eng. J.* 11, 315-320.
- Lapidus, L. & Amundson, N.R. 1952. *Mathematics in beds VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns.* *J. Phys. Chem.* 56, 984.
- Leistra, M. 1973. Computation models for the transport of pesticides in soil. *Residue Reviews* 49, 87-130.
- Leonard, R.A., Langdale, G.W. & Fleming, G.W. 1979. Herbicide runoff from upland Piedmont Watersheds. *J. Environ. Qual.* 2, 223-229.
- Linder, J.P., Mitchell, W.J. & Freeman, G.D. 1964. Persistence and translocation of exogenous regulating compounds that exude from roots. *Agricultural and food chemistry* 12, 437.
- Lindstrom, F.T., Boersma, L. & Gardiner, H. 1967. 2,4-D diffusion in saturated soil: a mathematical theory. *Soil Sci.* 106, 627.
- Liu, L.C. 1974. Leaching of Floumeturon and Diuron in an Vega Alta soil. *Journal of Agriculture of the University of Puerto Rico* 4, 473-482.
- Llooyd-Jones, C.P. 1971. Evaporation of DDT. *Nature* 229, 65.
- Lundgren, L. 1981. A new method for determination of TCA. 22nd Swedish Weed Conf., Uppsala 28-30 January, 1981.
- McBain, J.W. 1932. *The sorption of gases and vapors*. London 1932.
- Mansell, R.S., Wheeler, W.B. & Calvert, D.V. 1980. Leaching losses of two nutrients and a herbicide from two sandy soils during transient drainage. *Soil Science* 3, 140-150.
- Marquardt, D.W. 1963. An Algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11, 431.
- Martin, A.J.P. & Synge, R.L.M. 1941. A new form of chromatogram employing two liquid phases. *Biochem. J.* 25, 1358.
- Moreale, A. & van Bladel, R. 1980. Behavior of 2,4-D in Belgian soils. *J. Environ. Qual.* 4, 627.
- Oddson, J.K., Letey, J. & Weeks, L.V. 1970. Predicted distribution of organic chemicals in solutin and adsorbed as function of position and time for various chemicals and soil proper ties. *Soil Sci. Amer. Proc.* 34, 412.
- Olsen, S.R. & Kemper, W.D. 1968. Movements of nutrients to plant roots. *Advan. Agrom.* 30, 91-151.
- Osgerby, J.M. 1970. *SCI Monographs; Sorption and transport processes in soil*. Editor: Gregory, J.G., 63.
- Philips, W.M. 1968. Persistence and movement of 2,3,6-TBA in soil. *Weed Science* 2, 144.
- Reid, R.L. & Shewood, T.K. 1966. *The properties of gases and liquids*. N-Y, 2:ed.
- Richtmeyer, R.D. & Morton, K.W. 1956. *Difference methods for initial value problems*. Interscience publ. John Wiley and Sons, N-Y.
- Rhodes, R.C., Bezasco, I.J. & Pease, H.L. 1970. Determination of mobility and adsorption of agrochemicals in soils. *J. Agr. Food Chem.* 3, 524-528.
- Saltzman, S. & Yaron, B. 1971. Parathion adsorption from aqueous solutions as influenced by soil components. *International IUPAC congress of pesticide chemistry. 2 (Tel Aviv -71)*, 87-100.
- Smith, D.I. & Megitt, W.F. 1970. Movement and distribution of Pyrazon in soil. *Weed Science* 18, 255.
- Snelling, K.W., Hobbs, J.A. & Powers, W.L. 1969. Effects of surface area, exchange capacity and organic matter content on miscible displacement of Atrazine in soils. *Agron. J.* 61, 875-878.

- Spencer, W.F., Cliath, M.M. & Farmer, W.J. 1969. Vapor density of soil applied Dieldrin as related to soil water content, temperature and Dieldrin concentration. *Soil Sci. Amer. Proc.* 33, 509.
- Spencer, W.F. & Cliath, M.M. 1970. Desorption of Lindane from soil as related to vapor density. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34, 574.
- Spencer, W.F. & Cliath, M.M. 1970. Vapor density and apparent vapor pressure of Lindane. *J. Agr. Food. Chem.* 18, 529.
- Srivastava, A.S. & Wilson, H.F. 1947. Benzenehexachloride as a fumigant and contact insecticide. *J. Econ. Entomol.* 40, 569.
- Steenhuis, T.S. & Walter, M.F. 1980. Closed form solution for pesticide loss in runoff water. *Transactions of ASAE* 3, 615-620.
- von Stryk, F.G. & Bolton, E.F. 1977. Atrazine residues in tile drain-water from corn plots as affected by cropping practices and fertility levels. *Canadian Journal of Soil Science* 3, 249-253.
- Tondeur, D. 1981. Population migration and wave phenomena in percolation operation. In: Rodrigues, A.E. & Tondeur, D. (ed.) *Percolation processes; Theory and applications*. NATO advanced study institute series.
- Triplett, G.B., Conner, B.J. & Edwards, W.M. 1978. Transport of Atrazine and Simazine in runoff from conventional and no-tillage corn. *J. Environ. Qual.* 1, 77-84.
- Upchurch, R.D. 1957. The influence of soil moisture on the response of cotton to herbicides. *Weeds* 5, 112.
- Poelstra, P., Bannink, D.W. & de Swart, J.G. 1973. An experimental approach to study the migration of pollutants in undisturbed soil columns. *Agri-cultura* 21, 147-157.
- Walker, A. & Crawford, D.V. 1970. Diffusion coefficients for two triazine herbicides in six soils. *Weed Res.* 10, 126-132.
- Wauchope, R.D. & Leonard, R.A. 1980. Maximum pesticide concentration in agricultural runoff: a semi-empirical prediction formula. *J. Environ. Qual.* 4, 665-672.

Denna serie meddelanden utges av Avdelningen för lantbrukets hydroteknik, Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala. Serien innehåller sådana forsknings- och försöksredogörelser samt andra uppsatser som bedöms vara av i första hand internt intresse. Uppsatser lämpade för en mer allmän spridning publiceras bl.a. i avdelningens rapportserie. Tidigare nummer i meddelandeserien kan i mån av tillgång levereras från avdelningen.

This series of Communications is produced by the Division of Agricultural Hydrotechnics, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala. The series consists of reports on research and field trials and of other articles considered to be of interest mainly within the department. Articles of more general interest are published in, for example, the department's Report series. Earlier issues in the Communications series can be obtained from the Division of Agricultural Hydrotechnics (subject to availability).

DISTRIBUTION:

ISSN 0282-6569

Sveriges Lantbruksuniversitet
Avdelningen för lantbrukets hydroteknik
750 07 UPPSALA, Sverige
Tel. 018-171165, 171181
